

УДК 620.178

## ПРИБОР ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

© В. В. Семенычев, Р. К. Салахова<sup>1</sup>

*Статья поступила 15 июля 2015 г.*

Разработан и изготовлен простейший прибор — скретч-тестер, позволяющий наносить алмазным индентором царапины на конструкционные материалы и покрытия при различных фиксированных нагрузках. С помощью скретч-тестера на образцы с покрытиями наносили царапины при различных нагрузках на индентор, образовавшиеся царапины исследовали с помощью микроскопа, определяя их ширину и глубину, а также оценивая морфологию дна бороздки. Исследовали образцы из стали 30ХГСА с покрытиями — кластерными гальваническими хромовым и никель-кобальтовым, композиционным гальваническим, пиролитическим, карбидохромовым, а также защитными цинковым и кадмиевым. Установлено, что все отобранные для работы покрытия имеют высокую прочность сцепления с подложкой, случаи отслаивания наблюдали лишь для покрытий, специально осажденных с нарушением технологии.

**Ключевые слова:** скретч-тестер; склерометрия; защитные и функциональные покрытия; адгезионная и когезионная прочность; геометрия царапин; микроскопические исследования.

Многолетняя отечественная и зарубежная практика показывает, что более 80 % инновационных разработок в ведущих отраслях промышленности базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства [1]. Разработка новых технологических процессов, обеспечивающих получение функциональ-

ных и защитных покрытий с повышенным уровнем свойств, важная материаловедческая задача [2]. Ее решение в значительной мере связано с развитием и применением нанотехнологий, микромеханики, фотоники, квантовых технологий и термоядерной энергетики [3].

В качестве защитных и функциональных покрытий наиболее широкое применение как в России, так и за рубежом получили гальванические металлические

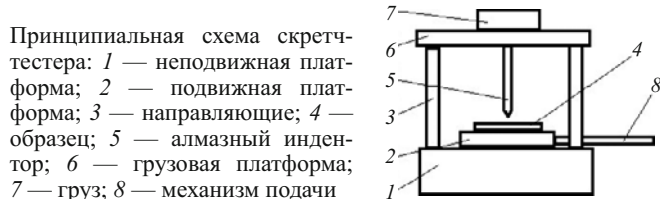
<sup>1</sup> Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (УНТЦ ВИАМ), г. Ульяновск, Россия; e-mail: lab2viam@mail.ru

покрытия, а также металлические покрытия, осажденные химическим способом. Особые требования предъявляются к покрытиям, эксплуатирующимся в авиационных конструкциях, что обусловлено недопустимостью коррозии материалов, осыпаемости покрытий, а также установленным ресурсом и календарными сроками эксплуатации авиационной техники, которые постоянно повышаются [4]. В последнее десятилетие в производстве гальванических покрытий получило развитие новое направление, так называемая «кластерная гальваника», где осаждение покрытий происходит в электролитах, содержащих наноразмерные частицы различной природы [5 – 8]. Другим новым направлением является осаждение покрытий при пиролизном разложении металлоорганических соединений [9].

В набор определяемых стандартных характеристик покрытий, осажденных гальваническим или химическим способом, обычно входят толщина покрытия, его микротвердость, пористость, износостойкость, остаточные напряжения [10 – 12], защитная способность, коррозионная стойкость и результаты металлографических исследований [13, 14]. Оценка этих характеристик разрабатываемых покрытий необходима для сравнения их со свойствами стандартных покрытий. Вместе с тем информативность оценки свойств покрытий можно повысить путем применения метода царапания с помощью скретч-тестера. Этот метод позволяет не только измерить ширину и глубину бороздок в покрытии в зависимости от нагрузки, приложенной к индентору, но и исследовать морфологию бороздок, а также получить качественную оценку прочности сцепления покрытия с подложкой.

Нами разработан и изготовлен простейший скретч-тестер, схема которого представлена на рисунке.

Образец 4 закрепляют на подвижной платформе 2, расположенной на неподвижной платформе 1 при поднятом алмазном инденторе 5. После опускания индентора по направляющим 3 до касания с образцом 4 на грузовую платформу 6 устанавливают необходимый груз 7. Далее с помощью механизма подачи 8 и индентора 5 на образец наносят сначала одну царапину, а затем другую — при увеличенной или уменьшенной нагрузке. На подвижной платформе такой установки можно фиксировать образцы размерами от  $20 \times 10 \times 2$  до  $100 \times 50 \times 10$  мм. Индентор представляет собой алмазный конус, угол при вершине которого составляет  $120^\circ$ , а радиус скругления вершины — 0,2 мм. Такой вид индентора (алмазный конус Роквелла) имеет угол при вершине меньше, чем, например, у пирамиды Виккерса (угол равен  $136^\circ$ ), а следовательно, сопротивление его перемещению по покрытию будет меньше сопротивления пирамиды. Грузовая платформа позволяет разместить на ней груз общим весом до 10 кг, скорость перемещения индентора — 1 мм/с.



Материал образцов — конструкционная сталь 30ХГСА с осажденным на нее тем или иным покрытием. Использовали функциональные кластерные гальванические хромовое и никель-кобальтовое покрытия, кластерное композиционное гальваническое покрытие (ККГП), осажденное в электролите на основе солей Cr (III) с добавками сферических микрочастиц корунда диаметром 5 – 10 мкм и пиролизное карбидохромовое покрытие (ПКХП), получаемое при термическом разложении металлоорганических соединений. Исследовали также защитные стандартные цинковые и кадмиевые покрытия.

Кластерное покрытие на основе соединений Cr (VI) осаждали в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащем наноразмерные частицы оксида алюминия, кластерное никель-кобальтовое покрытие — в сульфаминовокислом электролите, содержащем соли кобальта и наноразмерные частицы, ККГП — в оксалатно-сульфатном электролите, содержащем наночастицы и микрочастицы оксида алюминия, ПКХП — в вакуумной установке путем испарения и последующего разложения хроморганической жидкости «Бархос». Защитные цинковые и кадмиевые покрытия осаждали согласно ГОСТ 9.305. Характеристики используемых покрытий приведены в табл. 1.

Нагрузку на индентор выбирали исходя из назначения покрытия: для износостойких покрытий — до 90 Н, для защитных — до 30 Н. После нанесения царапины ее исследовали с помощью микроскопа «Олимпус», при этом измеряли ширину бороздки, ее глубину и оценивали морфологию поверхности образца и дна бороздки. Особое внимание уделяли наличию сколов покрытия и другим признакам адгезионного разрушения.

В табл. 2 показаны внешний вид и результаты измерений ширины и глубины бороздок, полученных на кластерном хромовом покрытии в зависимости от приложенных на индентор нагрузок. Поверхность образца покрыта сетью трещин, образовавшихся во время формирования покрытия. Царапина, сделанная ал-

**Таблица 1.** Характеристики покрытий

Вид покрытия	Микротвердость, МПа	Толщина, мкм
Cr	11 000	40
ККГП	9500	30
Ni-Co	7000	28
ПКХП	14 000	15
Zn	550	12
Cd	470	10

мазным конусом, сохранила морфологию поверхности покрытия, поэтому ее русло также подвергнуто растрескиванию. Приведенные в табл. 1 результаты измерений свидетельствуют о том, что с увеличением нагрузки на индентор возрастают ширина и глубина бороздки. Следует отметить, что края бороздки ровные и не имеют брустверов или каких-либо надрывов. Из проведенных исследований следует заключить, что кластерное хромовое покрытие обладает высокой прочностью сцепления со стальной подложкой, поскольку ни одного случая (даже при развитой сети трещин на поверхности покрытия и русле бороздки) его отслаивания от стали 30ХГСА не отмечено.

В табл. 3 приведены результаты исследований стальных образцов с кластерным никель-кобальтовым покрытием. Как и в предыдущем случае, ширина и глубина деформированной бороздки зависят от нагрузки на индентор: чем больше нагрузка, тем шире и глубже бороздка. Никель-кобальтовое покрытие имеет меньшую микротвердость, чем хромовое; как более вязкое оно не склонно к растрескиванию, что видно из приведенных фотографий поверхности и русла бороздки. Берега бороздок ровные, за исключением бороздки, полученной при нагрузке 80 Н. В этом случае видны отдельные дефекты, представляющие собой брустверы, образовавшиеся в зонах покрытия с повышенной пластичностью. По результатам склерометрии кластерное никель-кобальтовое покрытие имеет

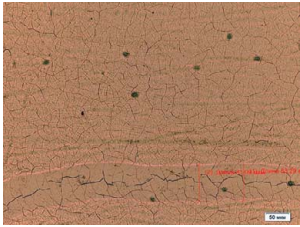

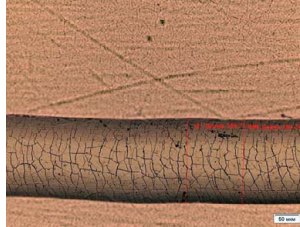
высокую адгезию с подложкой, случаев отслоения покрытия или его растрескивания не отмечено.

Далее исследовали пиролитическое карбидо-хромовое покрытие, которое характеризуется высокими значениями микротвердости, достигающими 20 000 МПа. В данной работе назначены такие технологические режимы осаждения ПКХП, которые обеспечили величину микротвердости покрытия, равную 14 000 МПа. Внешний вид бороздок, полученных при различных нагрузках на индентор, и их измеренные параметры приведены в табл. 4.

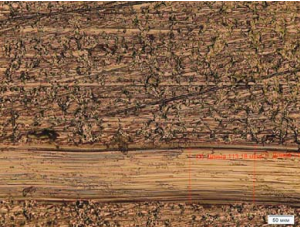

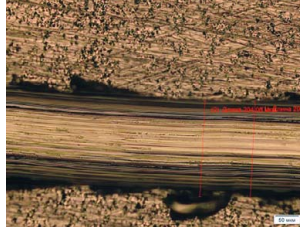
Из фотографий видно, что бороздки, сформированные на ПКХП, не имеют четко выраженных границ. Даже при самых низких (из использованных) нагрузках происходит растрескивание покрытия как в русле бороздки, так и прилегающих к ней зонах. Однако случаев отслаивания покрытия, как и в предыдущих случаях, не отмечено, что свидетельствует о высокой прочности сцепления покрытия со сталью. Ширина и глубина бороздок также зависят от нагрузки на индентор.

Для выяснения возможности использования склерометра для оценки адгезии покрытия к стальной подложке были изготовлены образцы с нарушением технологии подготовки стальной поверхности под нанесение покрытия. В результате получены образцы с пиролитическим карбидохромовым покрытием, не отличающиеся по внешнему виду от образцов, полученных без нарушения технологической цепочки

**Таблица 2.** Результаты исследования кластерного хромового покрытия

Характеристики бороздки	Нагрузка на индентор, Н		
	20	50	90
Внешний вид			
Ширина, мкм	82	142	185
Глубина, мкм	1,2	4,8	7,2

**Таблица 3.** Результаты исследования кластерного никель-кобальтового покрытия

Характеристики бороздки	Нагрузка на индентор, Н		
	30	50	80
Внешний вид			
Ширина, мкм	113	163	206
Глубина, мкм	2,4	5,4	8,4



осаждения ПКХП. В табл. 5 приведены результаты исследований таких образцов.

Видно, что и в русле бороздок, и в его окрестностях покрытие отслоилось из-за отсутствия адгезии ПКХП к стали 30ХГСА, причем сколы от берегов русла в глубину покрытия превосходят ширину бороздок. Глубина и ширина сформированных на дефектном покрытии бороздок соответствует этим параметрам на покрытии, осажденном без нарушения технологии подготовки стальной поверхности. Таким образом, разработанный скретч-тестер является весьма чувствительным прибором для оценки возможного адгезионного разрушения покрытия.

Кластерное композиционное покрытие осаждали в электролите, содержащем наночастицы и микрочастицы оксида алюминия. Наночастицы не внедряются в покрытие, а играют роль транспортного средства по доставке осаждаемых ионов покрытия к покрываемой поверхности. Микрочастицы принудительно внедряют в объем покрытия, что придает ему необходимые специальные свойства. ККГП, использованное в данной работе, получено в электролите на основе солей трехвалентного хрома и относится ко второму классу опасности, в отличие от «шестивалентных» электролитов, относящихся к первому классу опасности. Исследование нового функционального покрытия, естественно, представляет интерес.

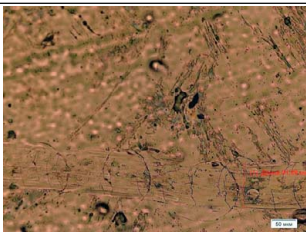
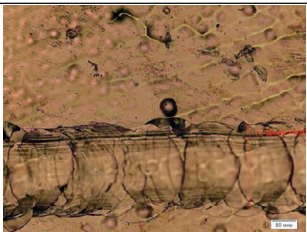

Внешний вид бороздок, образованных при различных уровнях нагружения, а также их параметры

представлены в табл. 6. Фотографии бороздок на ККГП свидетельствуют о том, что при всех уровнях нагружения русла бороздок имеют ровные берега, на которых просматриваются сферические микрочастицы оксида алюминия. Надрывы, брустверы, растрескивание и другие дефекты покрытий не обнаружены, а отсутствие отслоений ККГП указывает на высокую прочность сцепления покрытия с подложкой. Ширина бороздок и их глубина изменяются пропорционально задаваемой нагрузке. Следует отметить, что с увеличением нагрузки на индентор дно бороздки выглаживается.

В работе исследованы также защитные покрытия — цинковое и кадмиевое. В отличие от функциональных, они обладают меньшей микротвердостью (примерно 550 и 470 МПа соответственно), поэтому и уровни нагрузок на индентор для них выбраны исходя из минимально возможных.

Величина стационарных потенциалов у любых защитных (анодных) покрытий всегда более отрицательная, чем у защищаемого металла, поэтому конструкционный материал защищен электрохимически в отличие от функциональных (катодных) покрытий, которые лишь механически изолируют подложку от контактов с коррозионно-активными средами. Вследствие этого для защитных покрытий не опасны какие-либо мелкие механические повреждения, так как даже оголенная сталь будет заполяризована покрытием в пассивную область [15]. Таблица 7 иллюстрирует резуль-

**Таблица 4.** Результаты исследования пиролитического карбидохромового покрытия

Характеристики бороздки	Нагрузка на индентор, Н		
	30	50	70
Внешний вид			
Ширина, мкм	91	179	206
Глубина, мкм	2,4	6	8,4

**Таблица 5.** Результаты исследования образцов ПКХП с неправильной подготовкой стальной поверхности

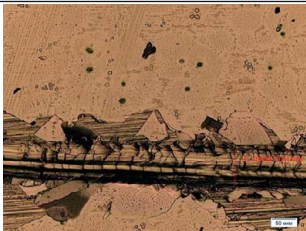
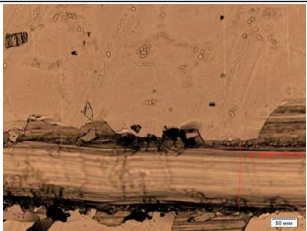
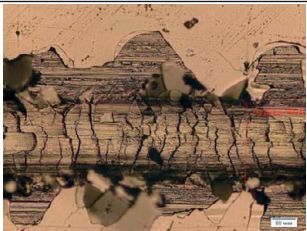
Характеристики бороздки	Нагрузка на индентор, Н		
	20	30	50
Внешний вид			
Ширина, мкм	73	132	166
Глубина, мкм	2,4	4,8	6,0

Таблица 6. Результаты исследования кластерного композиционного хромового [Cr (III)] покрытия

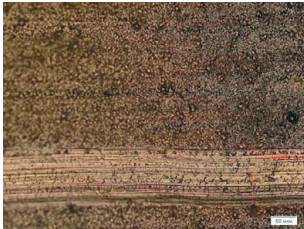
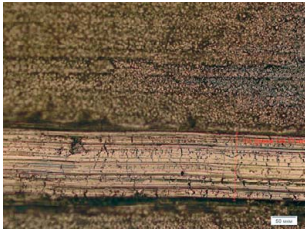
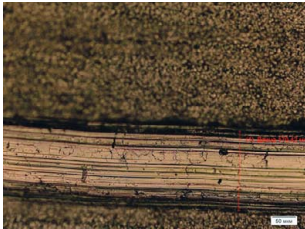
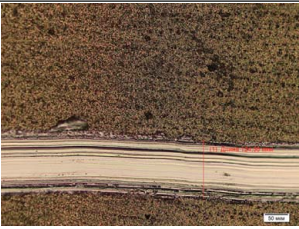
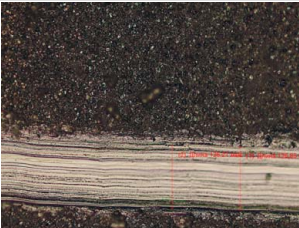
Характеристики бороздки	Нагрузка на индентор, Н		
	30	50	70
Внешний вид			
Ширина, мкм	114	145	170
Глубина, мкм	2,4	6	9,6

Таблица 7. Результаты исследования защитных покрытий

Нагрузка, Н	Ширина, мкм	Глубина, мкм	Характерный вид бороздки
<b>Кадмиевое покрытие</b>			
10	124	3,6	
15	137	4,8	
20	166	7,2	
30	205	9,6	
<b>Цинковое покрытие</b>			
10	126	2,4	
15	150	3,0	
20	170	3,6	
30	202	7,2	

таты проведенных исследований защитных цинковых и кадмиевых покрытий. Внешний вид бороздок на кадмиевых и цинковых покрытиях практически не отличается друг от друга, поэтому здесь приведены лишь снимки, полученные при одном уровне (10 Н) нагрузки. Видно, что русло бороздок имеет вязкое строение, берега с некоторыми наплывами, но четко просматриваемые по всей длине. Обращают на себя внимание значительные величины ширины и глубины бороздок при столь небольших нагрузках на индентор, что объясняется невысокой микротвердостью покрытий. Здесь, как и в предыдущих опытах, прослеживается зависимость ширины и глубины бороздок от усилия царапания. Оба покрытия имеют высокую адгезионную прочность со сталью, сколы и отслоения отсутствуют.

Рассматривая возможности описанного склерометра, следует отметить его чувствительность к различию глубины проникновения индентора в статическом состоянии и при нанесении царапины. Так, глубина проникновения индентора в никель-кобальтовое покрытие при нагрузке 30 Н в статических условиях составила 5,3 – 5,5 мкм, а при перемещении инденто-

ра со скоростью 1 мм/с снизилась до 2,4 – 2,6 мкм. Приведенные данные свидетельствуют о том, что разработанный прибор может быть использован и для оценки твердости при царапании, так как твердость материала определяется отношением нагрузки на индентор к площади поверхности, проекции или объему отпечатка, а глубина проникновения индентора в материал входит в расчетные формулы.

Естественно, разработанный склерометр по своим возможностям не может конкурировать со стационарными отечественными и зарубежными приборами, укомплектованными компьютерной техникой и обладающими целым рядом функций, включая измерение усилия перемещения индентора и возможность анализа триботехнических характеристик материала. Вместе с тем проведенные исследования показали, что изготовленный скретч-тестер позволил расширить количество измеряемых характеристик покрытий и качественно оценить прочность сцепления покрытия с подложкой. Главными достоинствами разработанного склерометра являются простота его изготовления и невысокая стоимость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Коррозия или жизнь / Наука и жизнь. 2012. № 11. С. 16 – 21.
2. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33.
3. Каблов Е. Н. Химия в авиационном материаловедении / Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3 – 4.
4. 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. № 5. С. 335 – 342.
5. Салахова Р. К., Семенычев В. В., Тюриков Е. В. Технологические особенности осаждения композиционно-кластерных гальванических покрытий на основе никеля и хрома (III) / Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 6-1. С. 82 – 87.
6. Тюриков Е. В. Свойства хромовых покрытий, полученных в электролите, содержащем нанопорошок оксида алюминия / Коррозия: материалы, защита. 2007. № 11. С. 33 – 38.
7. 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.

8. **Нагаева Л. В., Нагаев В. В., Семенычев В. В.** Гальванические покрытия на основе цинка, полученные из электролитов, содержащих соли никеля или кобальта и нанопорошки оксидов и карбидов / *Авиационные материалы и технологии*. 2009. № 1. С. 3 – 6.
9. **Панарин А. В.** Пиролитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства / *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 4. С. 14 – 17.
10. **Салахова Р. К., Семенычев В. В., Тюриков Е. В., Тихообразов А. Б.** Исследование внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытиях / *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S3. С. 42 – 46.
11. **Салахова Р. К., Семенычев В. В., Тихообразов А. Б.** Исследование гальванических композиционных покрытий металлофизическими методами / *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т. XXI. № 3. С. 45 – 49.
12. **Мубояджян С. А., Александров Д. А., Горлов Д. С.** Нанослойные упрочняющие покрытия для защиты стальных и титановых лопаток компрессора ГТД / *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 3. С. 3 – 7.
13. **Салахова Р. К., Семенычев В. В.** Пути повышения коррозионной стойкости стальных деталей с хромовыми покрытиями / *Коррозия: материалы, защита*. 2009. № 10. С. 43 – 48.
14. **Семенычев В. В., Смирнова Т. Б.** О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами / *Авиационные материалы и технологии*. 2009. № 2. С. 7 – 10.
15. **Вульф Б. К., Ромадин К. П.** Авиационное материаловедение. — М.: Машиностроение, 1967. — 391 с.
- and chromium (III)] / *Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN*. 2013. Vol. 15. N 6-1. P. 82 – 87 [in Russian].
6. **Tyurikov E. V.** Svoistva khromovykh pokrytii, poluchennykh v élektrolitakh, sodержashchikh nanoporoshok oksida alyuminiya [Properties of chromium coatings obtained in electrolytes containing alumina nanopowder] / *Korroziya Mater. Zashchita*. 2007. N 11. P. 33 – 38 [in Russian].
7. **Nagaeva L. V.** Primenenie nanoporoshkov v élektrolitakh nikelirovaniya, kak sposob polucheniya nikelevykh pokrytii, po svoistvam, ne ustupayushchim khromovym pokrytiyam [Using of nanopowders in nickel electrolytes, as a way to obtain nickel coatings with properties that are not inferior to chrome plating] / *Korroziya Mater. Zashchita*. 2007. N 9. P. 32 – 36 [in Russian].
8. **Nagaeva L. V., Nagaev V. V., Semenychev V. V.** Gal'vanicheskie pokrytiya na osnove tsinka, poluchennye iz élektrolitov, sodержashchikh soli nikelya ili kopal'ta i nanoporoshki oksidov i karbidov [Electroplated zinc-based coating obtained from electrolytes containing nickel or cobalt salts and oxides and carbides nanopowders] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2009. N 1. P. 3 – 6 [Investigation of internal (residual) stresses in composite-cluster chrome and nickel coatings] [in Russian].
9. **Panarin A. V.** Pirolyticheskie karbidokhromovye pokrytiya. Tekhnologiya polucheniya i svoistva [Pyrolytic chromium carbide coatings. Production technology and properties] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2011. N 4. P. 14 – 17 [in Russian].
10. **Salakhova R. K., Semenychev V. V., Tyurikov E. V., Tikhobrazov A. B.** Issledovanie vnutrennikh (ostatochnykh) napryazhenii v kompozitsionno-klasternykh khromovykh i nikelevykh pokrytiyakh [Investigation of internal (residual) stresses in composite-cluster chrome and nickel coatings] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2014. N S3. P. 42 – 46 [in Russian].
11. **Salakhova R. K., Semenychev V. V., Tikhobrazov A. B.** Issledovanie gal'vanicheskikh kompozitsionnykh pokrytii metallofizicheskimi metodami [Research cluster galvanic composite coatings by metallophysical methods] / *Gal'vanotekh. Obrab. Poverkh.* 2013. Vol. XXI. N 3. P. 45 – 49 [in Russian].
12. **Muboyadzhan S. A., Aleksandrov D. A., Gorlov D. S.** Nanosloinye uprochnyayushchie pokrytiya dlya zashchity stal'nykh i titanovykh lopatok kompressora GTD [Nanolayer strengthening coatings for the protection of steel and titanium GTE compressor blades] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2011. N 3. P. 3 – 7 [in Russian].
13. **Salakhova R. K., Semenychev V. V.** Puti povysheniya korrozionnoi stoikosti stal'nykh detalei s khromovymi pokrytiyami [Ways to improve the corrosion resistance of chrome plated steel parts] / *Korroziya Mater. Zashchita*. 2009. N 10. P. 43 – 48 [in Russian].
14. **Semenychev V. V., Smirnova T. B.** O vozmozhnosti otsenki poristosti pokrytii potentsiostaticeskimi metodami [On the possible evaluation of the porosity of coatings by potentiostatic methods] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2009. N 2. P. 7 – 10 [in Russian].
15. **Vulf B. K., Romadin K. P.** Aviatsionnoe materialovedenie [Aeronautical materials science]. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1967. — 391 p. [in Russian].

## REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Korroziya ili zhizn' [Corrosion or life] / *Nauka Zhizn'*. 2012. N 11. P. 16 – 21 [in Russian].
2. **Kablov E. N.** Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTs RF po realizatsii «Strategicheskikh napravlenii razvitiya materialov i tekhnologii ikh pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030»] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian].
3. **Kablov E. N.** Khimiya v aviatsionnom materialovedenii [Chemistry in aviation materials science] / *Ross. Khim. Zh.* 2010. Vol. LIV. N 1. P. 3 – 4 [in Russian].
4. **Semenychev V. V., Salakhova R. K., Tyurikov E. V., Il'in V. A.** Zashchitnye i funktsional'nye gal'vanicheskie pokrytiya, poluchaemye s primeneniem nanorazmernykh chastits [Protective and Functional Galvanic Coatings, Produced with the use of Nanosize Particles] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N S. P. 335 – 342.
5. **Salakhova R. K., Semenychev V. V., Tyurikov E. V.** Tekhnologicheskie osobennosti osazhdeniya kompozitsionno-klasternykh gal'vanicheskikh pokrytii na osnove nikelya i khroma (III) [Features of precipitation of composite technology cluster electroplated coatings based on nickel