

УДК 621.794.62:621.357.7

С.С. Виноградов<sup>1</sup>, С.А. Демин<sup>1</sup>, О.Г. Кириллова<sup>1</sup>**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ  
С ПОМОЩЬЮ НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО  
ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ «АЛЮМИНИЙ–ФОСФАТЫ»**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-28-38

*Разработанное во ФГУП «ВИАМ» неорганическое композиционное покрытие системы «алюминий–фосфаты» предназначено для защиты от коррозии углеродистых сталей. Покрытие после механического шлифования его поверхности становится электропроводным и приобретает высокие защитные свойства (более 8000 ч в камере солевого тумана). Электрохимические исследования подтвердили анодный характер композиционного покрытия по отношению к углеродистым сталям. Оно обладает хорошей адгезией к металлической основе. Покрытие водостойко и способно работать в среде различных масел. Механические испытания показали возможность нанесения композиционного покрытия на высокопрочные углеродистые стали.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2. «Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** электрохимическая защита от коррозии, неорганическое композиционное покрытие, покрытие на основе фосфатов и алюминиевого порошка, защитная способность, шлифование, электрохимические исследования, водостойкость, механические испытания, стойкость к маслам.

*The VIAM inorganic composite coating of aluminum – phosphates system is developed for corrosion protection of carbon steels. The coating becomes conductive and takes high protective properties (over 8000 hours in salt spray chamber) after a mechanical grinding of its surface. Electrochemical tests have confirmed the anodic type of the composite coating in relation to carbon steels. The composite coating possesses good adhesion with metallic base. The coating is water resistant and able to operate in environment of various oils. Mechanical tests have shown the possibility of composite coatings applying to high-strength carbon steels.*

*The work is executed within implementation of the complex scientific direction 17.2. «The slip, gas dynamic and combined coatings for parts from carbon steels, including high-strength ones» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** electrochemical corrosion protection, inorganic composite coating, the coating based on phosphates and aluminum powder, protective property, grinding, electrochemical tests, water resistance, mechanical tests, oil resistance.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Современное машиностроение характеризуется сложными условиями эксплуатации машин, связанными с высоким уровнем действующих напряжений, вибрациями, широким температурным интервалом, агрессивными средами и т. п. [1]. Решение проблемы надежности и долговечности машин и механизмов, экономного расходования материалов, энергии и трудовых ресурсов неразрывно связано с обеспечением эффективной защиты поверхностей деталей и конструкций от коррозии [2]. Это относится и к разработанным во ФГУП «ВИАМ» высокопрочным мартенситостареющим сталям с прочностью >1570 МПа для изготовления различных деталей авиационной

техники, которые не могут быть применены без защиты от атмосферной коррозии [3, 4].

Наиболее широко применяемые гальванические цинковые и кадмиевые покрытия, а также алюминидные покрытия обладают рядом существенных недостатков [5, 6].

В настоящее время возрос интерес разработчиков к металлонаполненным покрытиям [7, 8], имеющим значительные перспективы для применения в авиакосмической технике. Наиболее перспективными в настоящее время являются неорганические композиционные покрытия, состоящие из неорганического связующего, представляющего обычно смесь неорганических полимеров на основе фосфатов [9], и твердофазного наполните-

ля. Неорганическое связующее должно обладать, с одной стороны, клеящими свойствами, а с другой – водостойкостью. Роль наполнителя заключается в отверждении аморфной фазы связующего, придании водостойкости покрытию и обеспечении электрохимической защиты от коррозии основного металла.

Базовое покрытие такого типа запатентовано в США в 1966 г. [10]. Покрытие и связующая композиция отверждается при нагревании при температуре 227–727°C (предпочтительно при 343°C) и включает твердые неорганические частицы (металл, тугоплавкий карбид, нитрид, силицид, сульфид), ионы двухвалентного металла (предпочтительно  $Mg^{2+}$ ), фосфорную, хромовую, молибденовую кислоты и их соли. Фосфаты и хроматы, а также другие модифицирующие ионы при нагревании в результате химических реакций образуют аморфную оксидную матрицу, химически связанную с материалом основы. Прочность связи покрытия, например, со сталью превышала 55 МПа. Покрытия широко использовали на стальных деталях двигателя J-79 General Electric взамен Si–Al краски и алюминированных эпоксидных покрытий. Ранний успех привел к использованию неорганических металлонаполненных покрытий и на других двигателях фирм General Electric и Pratt & Whitney как для военных, так и для гражданских самолетов.

С середины 70-х годов прошлого века до начала 2000-х годов фирмой Sermatech International Inc. разработано и запатентовано более 30 изобретений по исследуемой проблеме [11–17]. Покрытиям присвоили торговую марку SermeTel. Покрытия SermeTel CR962 и SermeTel CR984-LT с температурой отверждения 265–275 и 190°C соответственно рекомендуются для защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей. Покрытия не вызывают наводороживания сталей, обладают поверхностной проводимостью, могут применяться при длительных нагревах. В России разработкой композиционных покрытий на основе неорганических связующих и металлических наполнителей в начале XXI века занимались в Военно-воздушной академии им. Н.Е. Жуковского [18–20], а в настоящее время занимаются во ФГУП «ВИАМ» [21–24].

Привлекательность и прогрессивность технологий композиционных покрытий обусловлена простотой их нанесения, высокими антикоррозионными свойствами, электропроводностью, а также низкой себестоимостью компонентов, применяемых при изготовлении связующих.

Цель данной работы – исследование свойств антикоррозионного неорганического композиционного покрытия системы «алюминий–фосфаты» для защиты от коррозии деталей из углеродистых, в том числе высокопрочных сталей.

### Материалы и методы

Для исследования свойств неорганического композиционного покрытия использовали плоские образцы из высокопрочной стали 30XГСН2МА, а также стандартные образцы шифра Н03-021 по ГОСТ 9657–84 из стали ВКС-170-ИД – для механических испытаний (по 3–5 образцов на каждую точку испытаний). Толщину покрытия контролировали магнитным толщиномером типа PosiTector 6000. Водостойкость покрытия определяли по убыли массы образцов с покрытием при кипячении в дистиллированной воде в течение 3 ч. Защитную способность композиционного покрытия определяли методом ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) по ГОСТ 9.308–85 при температуре 33–37°C и относительной влажности 70% при непрерывном распылении нейтрального 5%-ного водного раствора хлористого натрия, а также методом натуральных испытаний на климатических испытательных станциях по ГОСТ 9.909–86 в условиях приморской зоны умеренного теплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ) и в условиях с умеренным климатом промышленной зоны в центре коррозионных испытаний в г. Москве (МЦКИ) [25, 26]. Прочность сцепления покрытий проверяли методом нанесения сетки цапапин по ГОСТ 15140–78. Адгезию оценивали по трехбалльной шкале. Металлографический анализ нетравленных шлифов, вырезанных перпендикулярно поверхности покрытия, проводили на оптическом микроскопе Leica DMIRM при увеличении  $\times 1000$ . Планарную съемку поверхности покрытия и шлифов проводили на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) марки Olympus Lextol S3100. Электрохимические исследования проводили с помощью гальваностат-потенциостата Solartron SI 1287. Измерения осуществляли трехэлектродным методом в электрохимической ячейке с 3%-ным раствором NaCl. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец, противэлектродом служила платиновая сетка; хлорсеребряный электрод являлся электродом сравнения. Испытания на многоцикловую усталость проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 25.502 на машинах МВИ611М в условиях чистого изгиба с вращением с частотой 50 Гц при коэффициенте асимметрии цикла  $R=-1$  при температуре 460°C. Испытания на длительную прочность проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 10145 на машинах ZST 2/3 ВИЭТ. Допустимость работы покрытия в контакте с маслами определяли по изменению массы образцов с покрытиями после выдержки их в масле и промывки в бензино-ацетоновой смеси. Фотографии образцов выполнены после всех испытаний при помощи камеры Canon EOS 600D с объективом EFS 60 mm f/2.8 MacroUSM.

### Результаты и обсуждение

Композиционное покрытие представляет собой отвержденную суспензию алюминиевого наполнителя в водном растворе неорганического связующего. Отверждение связующего происходит при изменении температуры раствора фосфатов, его pH или добавлении в связующее наполнителей-отвердителей.

Во всех известных аналогах [10–24] температура отверждения покрытия составляет не менее 190°C, что требует применения печей и, в свою очередь, существенно ограничивает номенклатуру деталей по их габаритам. Снижение температуры отверждения позволит не только избежать использования печей, но и выполнять процесс нанесения покрытия практически в «полевых» условиях.

Проведено определение оптимальных соотношений компонентов неорганического связующего. Для этого исследовали возможность нанесения твердых, несмываемых водой и нестираемых абразивным матирующим полотном с зернистостью P320–P360 (ГОСТ 13344) покрытий, изготовленных из суспензии с различным соотношением фосфатов алюминия к фосфатам хрома (от 2,8:1 до 0,4:1), фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома (от 3,5:1 до 1:1). Исследования показали, что изменение соотношений компонентов связующего в указанных интервалах мало влияет на качество получаемого покрытия. Главными факторами при формировании покрытия являются температура и продолжительность отверждения покрытия: чем выше температура и больше продолжительность отверждения, тем вероятнее формирование качественного покрытия. Для получения композиционного покрытия при температуре 75–90°C отверждение должно продолжаться не менее 3 ч, при 105°C – не менее 1 ч.

Исследования показали, что лучшей водостойкостью обладают покрытия, полученные из связующих с молярным соотношением фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома 1,5:1. Составы с более низким содержанием фосфорной кислоты коагулируют в процессе приготовления. При содержании фосфорной кислоты в соотношении более чем 2:1 водостойкое покрытие возможно получить при температуре отверждения >200°C. Повышенное содержание фосфорной кислоты приводит к значительному снижению pH раствора связующего и выделению водорода на защищаемой поверхности, разрушению структуры и отслаиванию композиционного покрытия.

Кроме того, в результате испытаний выяснилось, что водостойкость покрытия повышается не только с повышением температуры и продолжительности термообработки, но и вследствие пропитки его в концентрированных полярных жидкостях (этиловом спирте, ацетоне). Наибольший эффект дает обработка покрытия в концентриро-

ванном ацетоне. Необходимо следить за содержанием влаги в полярном отвердителе. При избыточном ее содержании покрытие набухает и при последующем испытании на водостойкость отслаивается от стальной основы. Применение полярных растворителей позволяет повысить водостойкость покрытий, но их применение усложняет технологию получения защитного покрытия.

На основе выбранного состава связующего приготовили шликер путем добавления алюминиевого наполнителя с дисперсностью частиц 5–10 мкм. При подготовке поверхности перед нанесением покрытия для обеспечения смачиваемости применяли пескоструйную обработку порошком корунда марки F120. Покрытие наносили методом пульверизационного распыления. Рекомендуется наносить покрытие в два слоя с термообработкой каждого слоя. При сушке покрытия взаимодействие кислых фосфатов с наполнителем приводит к образованию средних фосфатов, нерастворимых в воде, т. е. к отверждению покрытия. Одновременно с этим фосфорная кислота и кислые фосфаты, взаимодействуя со стальной основой, обеспечивают адгезию покрытия к металлу. Общая толщина композиционного покрытия составляет 45–60 мкм. Максимальный расход для нанесения двухслойного покрытия составляет 280–320 г на 1 м<sup>2</sup> поверхности. После напыления на стальную подложку покрытие приобретает матовый светло-серый цвет.

Верхний слой нешлифованного композиционного покрытия представляет собой плотно склеенные частицы алюминиевого порошка, покрытые неэлектропроводным слоем алюмохромфосфатного связующего (АХФС), как показано на рис. 1, а.

Из-за наличия неэлектропроводного слоя связующего на верхних алюминиевых частицах электросопротивление нешлифованного композиционного покрытия составляет >1 МОм. Металлический алюминий защищен этим слоем от коррозионно-агрессивной среды. В то же время через поры в покрытии, расположенные между частицами порошка, к стальной основе поступают коррозионно-активные компоненты раствора, приводя к коррозии углеродистой стали на дне поры. На рис. 1, в, г показан внешний вид стальных образцов с нешлифованным композиционным покрытием до и после проведения ускоренных испытаний на КСТ. На поверхности таких образцов видны подтеки продуктов коррозии стали, появление которых было замечено уже на вторые сутки испытаний. Нешлифованное неорганическое композиционное покрытие практически не защищает стальную основу от коррозии.

Для того чтобы покрытие обладало анодным характером защиты стальной основы, необходимо наличие электрического контакта алюминиевого порошка со сталью и непосредственного контакта с агрессивной жидкой средой как стальной осно-

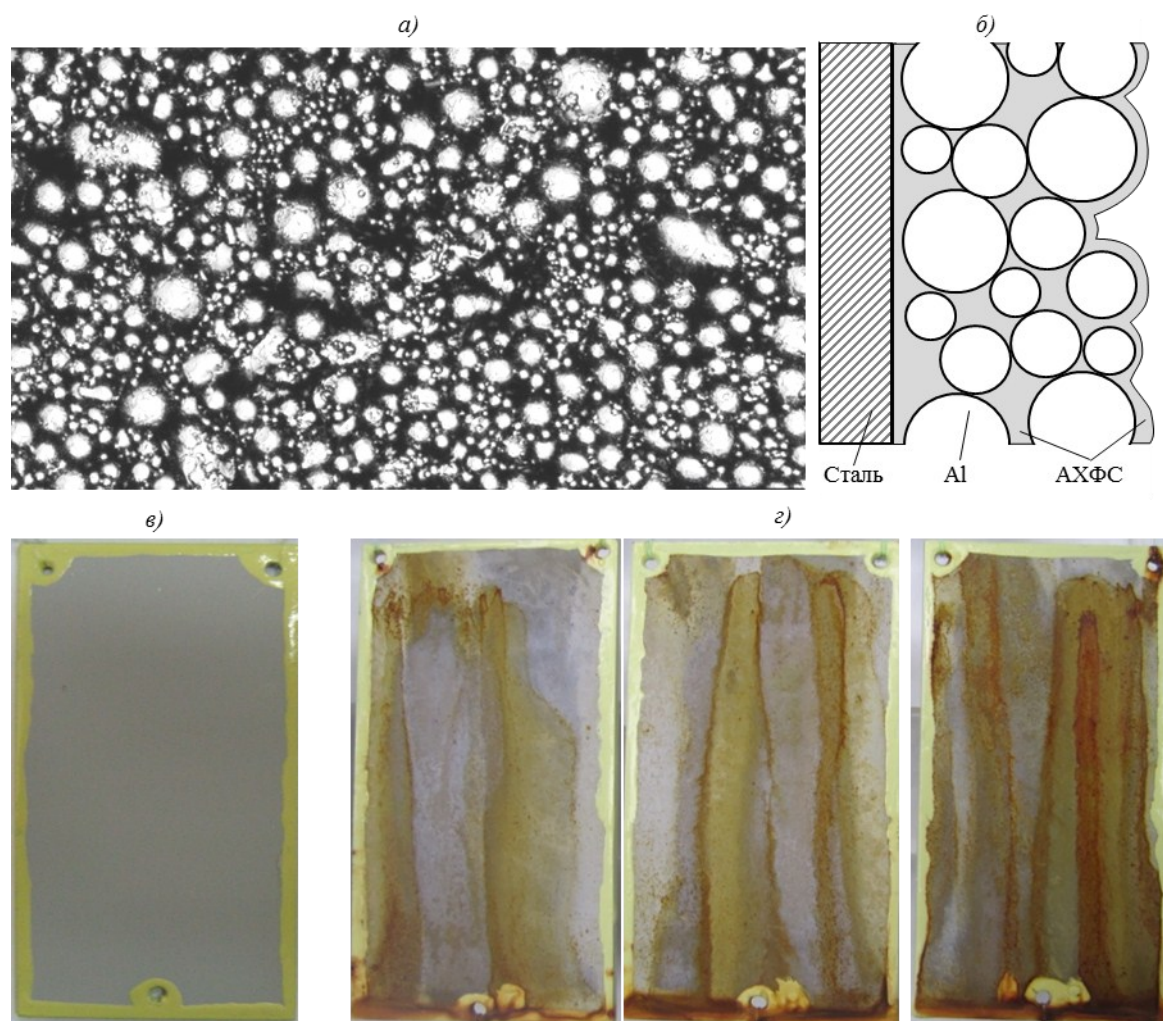


Рис. 1. Внешний вид образцов с композиционным покрытием (АХФС – алюмохромфосфатное связующее без шлифовки):

*а* – изображение поверхности покрытия, полученное на ЛСМ в режиме лазерного сканирования ( $\times 1000$ ); *б* – схематичное изображение строения покрытия; *в* – исходное состояние образцов до испытания в КСТ; *г* – коррозионные поражения стальной основы после 24 ч испытаний в КСТ

вы, так и алюминиевого наполнителя, т. е. должна существовать короткозамкнутая электрическая цепь: жидкая среда–сталь–алюминий–жидкая среда. В этих условиях начинает работать гальваническая пара «сталь–алюминий», в которой сталь является катодом, а алюминий – анодом. На катоде восстанавливается растворенный в жидкой среде кислород, а на аноде – растворяется алюминий, т. е. стальная основа не корродирует – она электрохимически защищена неорганическим композиционным покрытием.

Без шлифования покрытия вышеуказанная электрическая цепь разомкнута: имеет место только электрический контакт алюминиевого порошка со сталью и непосредственный контакт стальной основы с агрессивной средой через поры в покрытии. Для начала работы гальванической пары «сталь–алюминий», т. е. для создания электрохимического характера защиты стали ком-

позиционным покрытием, необходимо обеспечить непосредственный контакт алюминиевого наполнителя с агрессивной жидкой средой. Это обеспечивается шлифованием верхнего слоя композиционного покрытия абразивным матирующим полотном, в результате чего покрытие приобретает металлический блеск.

При шлифовании верхний слой покрытия удаляется, вместе с ним удаляется слой связующего, закрывающий наружные частицы алюминиевого порошка. Удаление верхнего неэлектропроводного слоя связующего резко снижает электросопротивление покрытия, тем самым замыкается электрическая цепь: жидкая среда–сталь–алюминий–жидкая среда и начинает работать гальваническая пара «сталь–алюминий». Электросопротивление шлифованного композиционного покрытия составляет порядка 0,8–1,2 Ом. Кроме того, при шлифовании происходит наволакивание

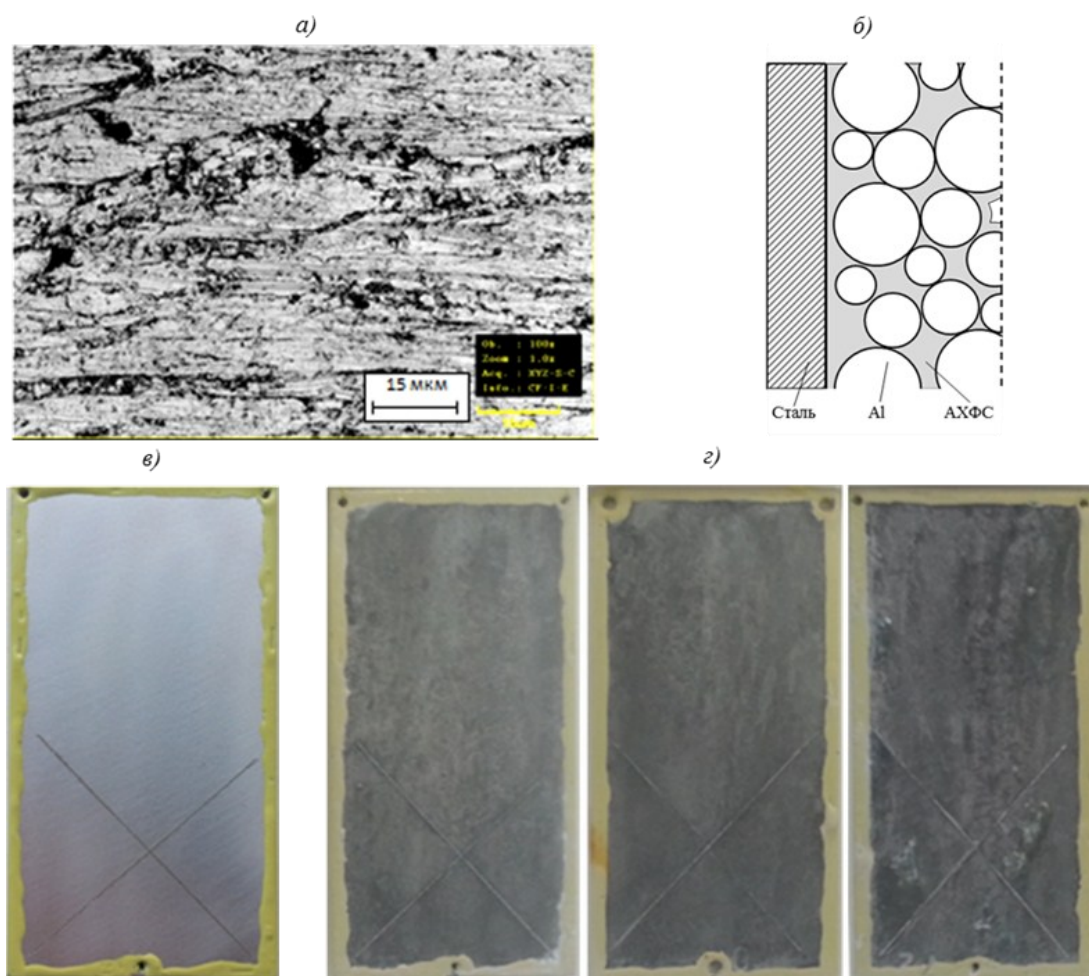


Рис. 2. Внешний вид образцов со шлифованным композиционным покрытием (АХФС – алюмохромфосфатное связующее):

*а* – изображение поверхности покрытия, полученное на ЛСМ в режиме лазерного сканирования ( $\times 1000$ );  
*б* – схематичное изображение строения покрытия; *в* – исходное состояние образцов до испытаний в КСТ;  
*г* – коррозионные изменения поверхности покрытия после 8000 ч испытаний в КСТ

алюминия по поверхности покрытия, что увеличивает поверхность анода (алюминия), облегчает анодный процесс растворения алюминия и усиливает защиту стальной основы.

На рис. 2, *а*, *б* показаны схематичное изображение шлифованного композиционного покрытия и внешний вид его поверхности при увеличении  $\times 1000$ , полученный на лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ).

Протекторные свойства шлифованного покрытия особенно наглядно проявляются при испытании в КСТ стальных образцов с нарушенным покрытием – крестообразные прорезы покрытия до стальной основы. За 8000 ч (11 мес) испытаний в КСТ продуктов коррозии стали не наблюдалось не только на поверхности композиционного покрытия, но и в прорезах, которые заполнились продуктами коррозии алюминия (рис. 2, *г*). Темные и светлые участки на композиционном покрытии характеризуют коррозионную деградацию из-за образования катодных и анодных

участков на наружном шлифованном алюминиевом слое.

Более подробно электрохимическое поведение композиционного покрытия на стали 30ХГСН2МА исследовано методами измерения потенциала во времени в режиме разомкнутой цепи и потенциодинамическим методом в нейтральном 3%-ном растворе NaCl. В качестве объектов исследования использовали образцы из стали 30ХГСН2МА без покрытия и с четырьмя видами композиционных покрытий: однослойные нешлифованное и шлифованное, а также двухслойные без шлифовки слоев и с обоими шлифованными слоями.

На рис. 3 приведены зависимости потенциала от времени в режиме разомкнутой цепи для стальных образцов с композиционным покрытием в процессе выдержки в 3%-ном растворе NaCl. Видно, что потенциалы стальных образцов с нешлифованным покрытием (рис. 3, кривые 2 и 3) расположены в менее отрицательной области по-

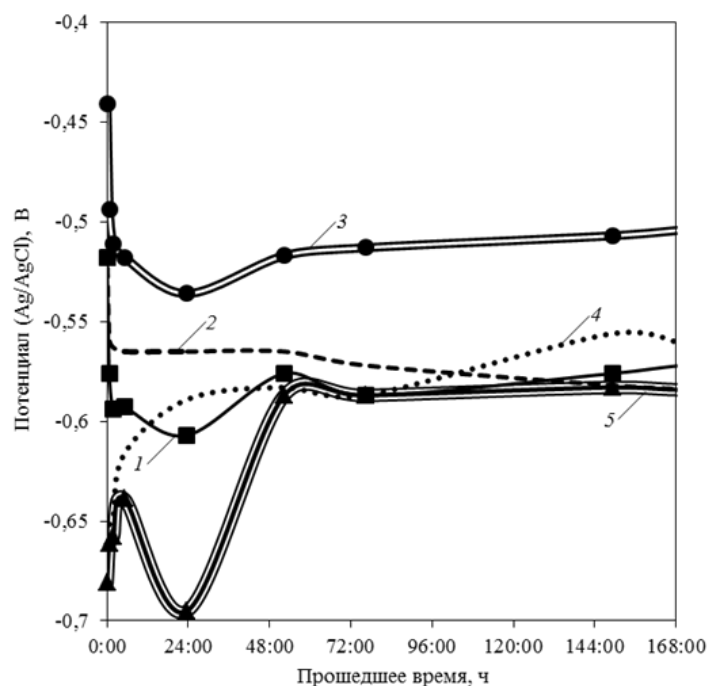


Рис. 3. Изменение потенциала разомкнутой цепи при выдерживании в 3%-ном растворе NaCl композиционного покрытия на стали 30ХГСН2МА (1) с нешлифованным однослойным (2) и двухслойным (3) покрытиями, а также со шлифованным однослойным (4) и двухслойным (5) покрытиями

тенциалов по сравнению с потенциалом чистой стали: в случае однослойного нешлифованного покрытия на  $\sim 50$  мВ в первые сутки, а в случае двухслойного нешлифованного покрытия на  $\sim 75$  мВ за все время испытаний (7 сут) в 3%-ном растворе NaCl. Полученные данные свидетельствуют о том, что нешлифованное покрытие из-за отсутствия электропроводности не обладает протекторными свойствами по отношению к стали и в силу своей пористости не обеспечивает защиту стальной основы от коррозии. Кривые 2 и 3 (рис. 3) характеризуют изменение потенциала стальной основы, взаимодействующей с агрессивной средой через поры в покрытии: чем толще покрытие, тем длиннее поры и, следовательно, тем большие диффузионные затруднения сказываются при подводе кислорода к поверхности стальной основы и удалении от нее продуктов коррозии, тем менее отрицательным становится потенциал образца.

Кинетические факторы электрохимического поведения композиционного покрытия на стали 30ХГСН2МА исследованы потенциодинамическим методом. На рис. 4 представлены потенциодинамические кривые, полученные при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с на образцах из стали 30ХГСН2МА с композиционным покрытием после их выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 1; 24; 72 и 168 ч.

Для *нешлифованных* как однослойных, так и двухслойных покрытий потенциодинамические кривые имеют идентичный вид, характеризующий протекание коррозии стальной основы. О

преимущественном протекании коррозии стали под нешлифованным покрытием свидетельствуют фотографии образцов (табл. 1, 2 и 3), на которых видны бурые следы ржавчины. В качестве катодного процесса на стали протекает реакция восстановления кислорода.

В первый час испытаний на анодных участках потенциодинамических кривых наблюдаются изгибы, которые свидетельствуют о наличии предельных диффузионных токов из-за отложений продуктов коррозии стали в порах покрытия. При этом скорость коррозии стали под двухслойным покрытием почти на два порядка больше скорости коррозии стали под однослойным покрытием (рис. 4, а). Это объясняется облегченной доставкой к поверхности стали кислорода из воздуха, находящегося во внутренних пустотах покрытия. Наличие воздушных полостей увеличивает концентрацию кислорода в водной коррозионной среде, которая заполняет сквозную пору, что снижает концентрационную поляризацию, облегчает катодный процесс восстановления кислорода и усиливает коррозионный процесс на дне поры. В дальнейшем пустоты заполняются водной средой, прекращая доступ из них кислорода. Наступает момент, когда кислород в зону коррозии (на дне сквозной поры) поступает только с наружной поверхности покрытия. В этом случае, наоборот, для покрытия большей толщины скорость коррозии будет меньшей из-за диффузионных ограничений в доставке кислорода: чем толще покрытие, тем длиннее путь, который должен пройти кислород от поверхности покрытия до дна сквозной поры. Из

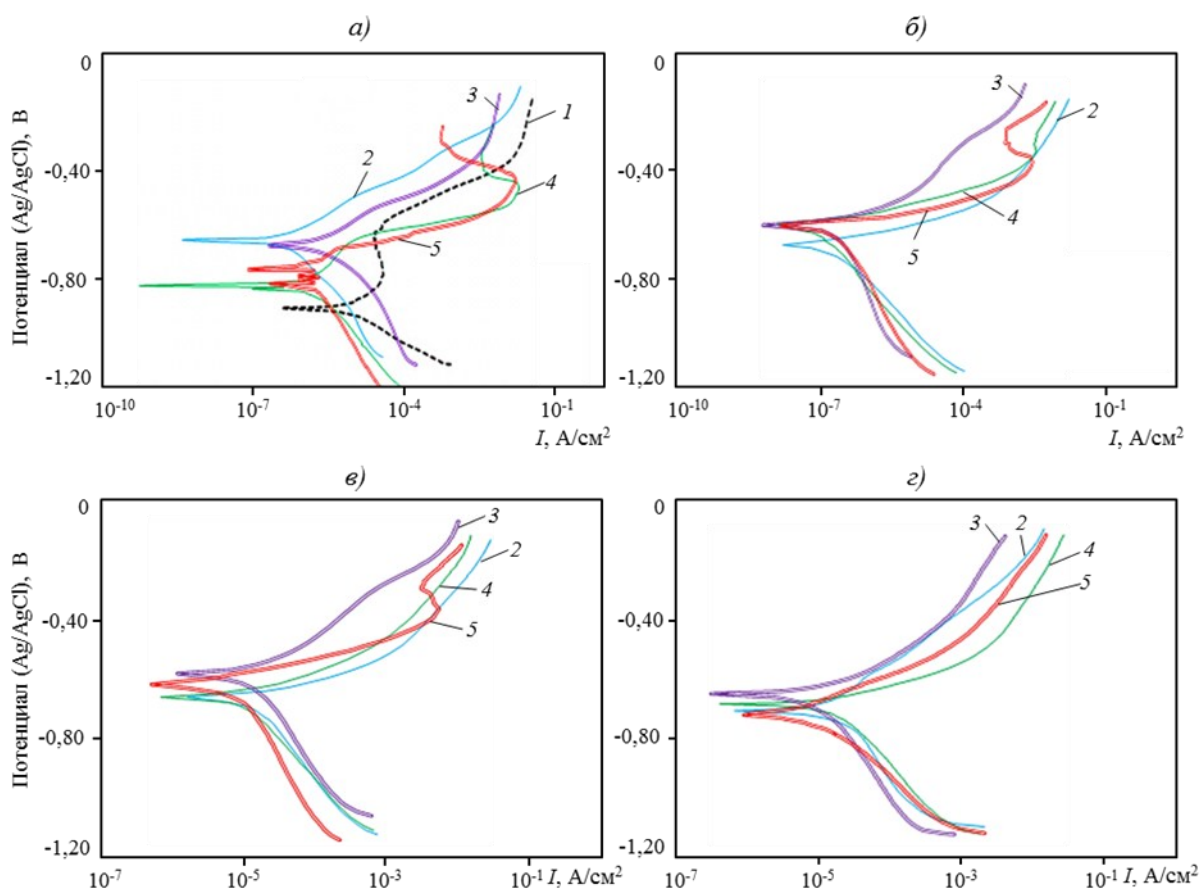


Рис. 4. Потенциодинамические кривые (1–5 – см. обозначение на рис. 3), полученные при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с на образцах из стали 30XГСН2МА с композиционным покрытием после их выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 1 (а), 24 (б), 72 (в) и 168 ч (г)

потенциодинамических кривых (рис. 4, б) видно, что после 24 ч и более выдержки в растворе NaCl скорость коррозии стали под однослойным покрытием несколько выше, чем под двухслойным. При этом за счет повышенной концентрационной поляризации, вызванной диффузионными затруднениями, потенциал коррозии стали под двухслойным покрытием на несколько десятков милливольт менее отрицателен, чем под однослойным покрытием.

Описанный эффект для нешлифованных покрытий иллюстрируется фотографиями поверхности покрытий, прошедших выдержку в растворе NaCl и потенциодинамические испытания (табл. 1). На поверхности двухслойного нешлифованного покрытия (3) за первый час выдержки в растворе NaCl скопилось существенно большее количество продуктов коррозии стали (ржавчины). При увеличении времени выдержки коррозия стали под двухслойным покрытием снижается, а под однослойным – увеличивается. Через 72 ч (и более) выдержки в растворе NaCl однослойное нешлифованное покрытие (2) полностью покрыто ржавчиной, в то время как на поверхности двухслойного покрытия наблюдаются

лишь отдельные небольшие пятна ржавчины.





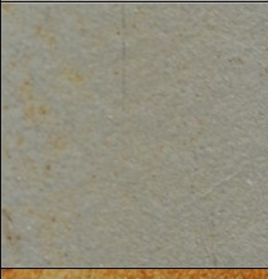














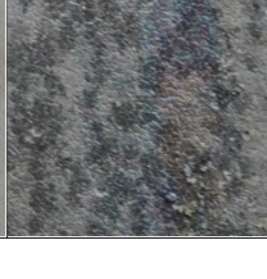
Как отмечалось ранее, нешлифованные композиционные покрытия не электропроводны, пористы, не обладают протекторным свойством и электрохимически не защищают сталь. Только за счет своей толщины, которая увеличивает диффузионные ограничения в доставке кислорода к зоне коррозионных процессов, и многослойности, при которой снижается сквозная пористость из-за перекрытия пор между слоями, происходит некоторое торможение коррозии стали, но не ее полное устранение.

Совершенно по-другому ведут себя *шлифованные* композиционные покрытия. Вследствие образующегося при шлифовании тонкого слоя алюминия, электрически связанного со стальной основой, образуется катодная защита: алюминиевый слой является анодом и растворяется, а сталь служит катодом, на котором происходит восстановление кислорода. В случае отсутствия в покрытии сквозных пор роль катода выполняют отдельные участки алюминиевого слоя.

Для двухслойного шлифованного покрытия (5) на потенциодинамической кривой после выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 1 ч наблюда-

Таблица 1

Внешний вид композиционных покрытий (2–5 – см. обозначение на рис. 3) после их выдержки в 3%-ном растворе NaCl и проведения потенциодинамических исследований

Время выдержки	Тип покрытия*			
	2	4	3	5
1 ч				
24 ч (1 сут)				
72 ч (3 сут)				
120 ч (5 сут)				
168 ч (7 сут)				

\* На фотографиях изображен участок покрытия размером 5×5 мм.



ются два потенциала коррозии, характеризующие две стадии коррозии: при развертке потенциала из отрицательной в положительную сторону сначала начинается коррозия наружного шлифованного слоя алюминия, затем через ~50 мВ начинается коррозия внутреннего шлифованного слоя алюминия (рис. 4, а). Потенциал коррозии наружного шлифованного слоя, полученный из анализа потенциодинамических кривых с использованием модели Тафеля, составляет -0,823 В, что совпадает с потенциалом коррозии однослойного шлифованного покрытия (4), а потенциал коррозии внутреннего шлифованного слоя двухслойного покрытия равен -0,765 В. Активное поведение в первые сутки выдержки в растворе NaCl алюминиевых слоев у двухслойного шлифованного покрытия также подтверждается значительным отклонением его потенциала в отрицательную сторону (рис. 3, кривая 5).

Через сутки выдержки в растворе NaCl потенциал двухслойного шлифованного покрытия начинает смещение в положительную сторону (рис. 3, кривая 5); на потенциодинамической кривой для этого покрытия остается только один пик в более положительной области, характеризующий коррозию наружного шлифованного слоя: потенциал коррозии составляет -0,600 В (рис. 4, кривая 5). Внутренний слой к этому времени закрыт от внешней агрессивной среды слоем продуктов коррозии алюминия, плотно забившим поры второго, наружного слоя покрытия. На фотографиях, представленных в табл. 1 (5), видны продукты коррозии как наружного слоя алюминия, так и внутреннего слоя, вышедшие через поры на наружную поверхность покрытия.

Через трое суток выдержки стальных образцов со шлифованными покрытиями в растворе NaCl за счет адсорбции кислорода поверхность алюминия еще больше пассивируется, потенциалы образцов как с однослойным, так и с двухслойным шлифованным покрытием сближаются и становятся равными потенциалу стали без покрытия (-0,587 В на рис. 3), что коррелирует с близостью стационарных потенциалов углеродистой стали и алюминия в морской воде (-0,642÷-682 В и -0,752 В соответственно) [27]. Такой потенциал определяется компромиссом между потенциалом реакции растворения нижнего слоя алюминия, затрудненной из-за заполнения пор верхнего слоя покрытия продуктами коррозии алюминия, и потенциалом реакции растворения верхнего слоя алюминия, затрудненной его блокировкой кислородсодержащими пленками (темные пятна на фото в табл. 1). Скорость коррозии при выдержке от одного до трех дней в растворе NaCl уменьшается на порядок – с  $15,3 \cdot 10^{-6}$  до  $1,69 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

Потенциал стального образца с однослойным шлифованным покрытием через 3 сут выдержки также составляет -0,587 В. Но дальнейшее его поведение отличается от поведения потенциала

образца с двухслойным покрытием (рис. 3). Верхний и единственный слой алюминия пассивируется, его потенциал приближается к потенциалу стали и в дальнейшем становится более положительным. В этих условиях происходит переполюсовка: анодом становится сталь, катодом – алюминий. Для исследованного шлифованного однослойного покрытия переполюсовка происходит после 3 сут выдержки в растворе NaCl. На фотографии поверхности образца с однослойным шлифованным покрытием (4) через 3 сут выдержки в растворе NaCl, представленной в табл. 1, видно начало появления рыжих пятен ржавчины.

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что шлифование поверхности композиционного покрытия приводит к значительному торможению коррозии стальной основы в случае однослойного покрытия и к практически полному прекращению растворения стали в случае шлифования обоих слоев двухслойного композиционного покрытия. Дополнительное увеличение защитной способности шлифованного композиционного покрытия обеспечивается уменьшением пористости покрытия его наполнением различными гидрофобными жидкостями, смазками, лаками и т. п.

Натурные испытания образцов с покрытиями также подтвердили высокие защитные свойства шлифованного неорганического композиционного покрытия как в условиях ГЦКИ (г. Геленджик), так и МЦКИ (г. Москва), – образцы не имеют коррозионных повреждений стали после 3 лет экспозиции.

В реальных погодных условиях образцы с покрытием будут как нагреваться от солнечного света, так и омываться дождями, поэтому определяли водостойкость шлифованного композиционного покрытия. При кипячении образцов с покрытием в дистиллированной воде в первый час происходит снижение массы образцов на 0,15–0,50 г/м<sup>2</sup> покрытия за счет растворения неотвержденных компонентов суспензии. Дальнейшее кипячение образцов с покрытием в течение 5 ч не приводит к изменению их массы.

Покрытие обладает удовлетворительной адгезией к стали (не ниже 1 балла по ГОСТ 15140), что подтверждено испытаниями как методом нанесения параллельных надрезов, так и более жестким методом нанесения сетки царапин, который применим для покрытий толщиной до 20 мкм. Отслаивания покрытия и сколов, в том числе в местах перекрестий, не наблюдается [22].

Микротвердость композиционного покрытия при нагрузке 0,25 Н/мм<sup>2</sup> колеблется в пределах 316–343 МПа и мало зависит от режима отверждения [22].

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не происходит наводороживания стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств. Образцы из

Таблица 2

## Результаты механических испытаний

Вид покрытия	Многоцикловая усталость		Длительная прочность	
	$\sigma_{-1}$ , МПа	$N$ , цикл	$\sigma$ , МПа	$\tau_{\text{разр}}$ , ч
Шлифование+пескоструйная обработка	550	$>2,5 \cdot 10^7$	824	97–128
Шлифование+пескоструйная обработка+ +композиционное покрытие 45–60 мкм	550	$>3,25 \cdot 10^7$	824	113–115
Снятие покрытия+повторное нанесение композиционного покрытия	550	$2,16 \cdot 10^7 \div 3,0 \cdot 10^7$	824	95–112

стали ВКС-170-ИД с композиционным покрытием, испытанные на многоцикловую усталость (МнЦУ) при напряжении  $\sigma_{-1}=550$  МПа и температуре  $460^\circ\text{C}$  и на длительную прочность при напряжении  $\sigma=824$  МПа и температуре  $460^\circ\text{C}$ , простояли без разрушения более установленной базы испытаний: 20 млн циклов – для МнЦУ и 100 ч – для испытаний на длительную прочность [28, 29]. Результаты механических испытаний представлены в табл. 2.

Видно, что при удалении покрытия и повторном его нанесении механические свойства высокопрочной стали остаются практически на уровне исходных значений, что свидетельствует о ремонтопригодности данного покрытия.

Кроме того, проведенные испытания образцов с покрытиями в различных маслах показали отсутствие изменения массы покрытия сверх установленных норм, что свидетельствует о допустимости использования композиционного покрытия в контакте с маслами марок ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II [28, 29].

### Заключения

Для получения композиционного покрытия при  $75\text{--}90^\circ\text{C}$  отверждение должно продолжаться не менее 3 ч, при  $105^\circ\text{C}$  – не менее 1 ч.

Лучшей водостойкостью обладают покрытия, полученные из связующих с мольным соотношением фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома 1,5:1.

Применение полярных растворителей позволяет повысить водостойкость покрытий, но их при-

менение усложняет технологию получения защитного покрытия.

Шлифование поверхности композиционного покрытия приводит к значительному торможению коррозии стальной основы в случае однослойного покрытия и к практически полному прекращению растворения стали в случае шлифования обоих слоев двухслойного композиционного покрытия. Двухслойное послойно шлифованное композиционное покрытие защищает углеродистую сталь электрохимически, являясь анодом по отношению к стали.

Неорганическое композиционное покрытие обладает высокими защитными свойствами, что подтверждается ускоренными ( $>8000$  ч экспозиции в КСТ) и натурными коррозионными испытаниями (более 3 лет натурных испытаний в г. Геленджике и г. Москве). Дополнительное наполнение покрытия гидрофобными жидкостями, смазками, лаками и т. п. увеличивает его защитную способность.

Покрытие обладает удовлетворительной адгезией к стали (не ниже 1 балла по ГОСТ 15140).

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не происходит наводороживания стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств.

Испытания показали допустимость использования неорганического композиционного покрытия в контакте с маслами марок ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II.

### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Маркова Е.С., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б., Громов В.И. Мартенситостареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 81–84.
4. Маркова Е.С., Якушева Н.А., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б. Технологические особенности производства мартенситостареющей стали ВКС-180 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №7. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2016).
5. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-*

- технич. журн. 2013. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2016).
6. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
  7. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 3–8.
  8. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 25–33.
  9. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969. 536 с.
  10. Inorganic Coating And Bonding Composition: pat. 3248251 US; publ. 26.04.66.
  11. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same: pat. 4564555 US; publ. 14.01.86.
  12. Coating Composition Containing Undissolved Hexavalent Chromium Salt: pat. 4889558 US; publ. 26.12.89.
  13. Coating Compositions Containing Unreacted Hexavalent Chromium, a Method of Applying and an Article: pat. 4975330 US; publ. 04.12.90.
  14. Flake Materials in Coating Compositions: pat. 5066540 US; publ. 19.11.91.
  15. Phosphate Bonding Composition: pat. 5968240 US; publ. 19.10.99.
  16. Environmentally Friendly Coating Compositions, Bonding Solution, And Coated Parts: pat. 5652064 US; publ. 29.07.97.
  17. Phosphate Bonded Aluminum Coatings: pat. 6074464 US; publ. 13.01.00.
  18. Способ нанесения защитных покрытий: пат. 1560621 Рос. Федерация; опубл. 30.04.90.
  19. Состав для нанесения защитного покрытия на детали, изготовленные из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 1773078 Рос. Федерация; опубл. 10.11.00.
  20. Способ нанесения защитного покрытия на детали: пат. 2036978 Рос. Федерация; опубл. 09.06.95.
  21. Состав для получения покрытия: пат. 2349681 Рос. Федерация; опубл. 20.03.09.
  22. Демин С.А., Губенкова О.А., Каримова С.А., Виноградов С.С. Термостойкое композиционное покрытие на основе фосфатов для защиты высокопрочных сталей от коррозии // *Сталь*. 2013. №6. С. 77–79.
  23. Состав для получения защитного покрытия на стальных деталях: пат. 2480534 Рос. Федерация; опубл. 27.04.13.
  24. Способ нанесения защитного покрытия на стальные детали: пат. 2510716 Рос. Федерация; опубл. 10.04.14.
  25. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. №4. С. 36–46.
  26. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. №12. С. 6–18.
  27. ГОСТ 9.005–72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. Общие требования. М.: Изд-во стандартов, 1972. С. 7–10.
  28. Виноградов С.С., Демин С.А., Балахонов С.В., Кириллова О.Г. Неорганические композиционные покрытия – перспективное направление в области защиты от коррозии углеродистых сталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №2 (41). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-76-87.
  29. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. №6. С. 70–81.