

УДК 621.357.74

А.Б. Лантев¹, Л.И. Закирова¹, М.Л. Деговец¹**СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ ЗАМЕНЫ КАДМИЯ НА СТАЛЬНЫХ КРЕПЕЖНЫХ ДЕТАЛЯХ (обзор)
Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики***

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40

Рассматриваются варианты замены гальванических однослойных токсичных кадмиевых покрытий композициями на основе цинка, а также многослойными покрытиями. Рассмотрены их трибологические характеристики и склонность к наводороживанию защищаемого металла при нанесении покрытий и в процессе эксплуатации. Сделаны выводы о недостатках имеющихся технологий и перспективных направлениях исследований в данной области. Так, наиболее предпочтительным составом для замены кадмиевого покрытия является покрытие никель-цинк с содержанием никеля 12% (по массе), однако самое низкое значение коэффициента трения, близкое к значению для кадмия, имеет покрытие олово-цинк.

Ключевые слова: *стальные крепежные детали, покрытие сплавами цинка, водородное охрупчивание, трибологические характеристики.*

А.В. Laptev¹, L.I. Zakirova¹, M.L. Degovets¹**PROPERTIES OF PROTECTIVE GALVANIC COATINGS
FOR REPLACEMENT OF CADMIUM ON STEEL FIXING PARTS (review)
Part 2. Hydrogen embrittlement and frictional characteristics**

The paper considers the options for replacing the electroplated single-layer toxic cadmium coatings with zinc-based compositions, as well as multi-layer coatings. Their tribological characteristics and tendency to hydrogenation of the protected metal during coating and operation are considered. Conclusions are drawn about the shortcomings of existing technologies and promising directions of research in this area. Thus, the most preferred composition for replacing a cadmium coating is a nickel-zinc coating with nickel content of 12% (by weight), but a tin-zinc coating has the lowest value of the coefficient of friction, close to the value for cadmium.

Keywords: *steel fasteners, zinc alloy coating, hydrogen embrittlement, tribological characteristics.*

¹Федеральное 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

Отдельные литературные научно-технические источники свидетельствуют о значительном ускорении разрушения материала при наличии как коррозионного воздействия, так и механических нагрузок: питтинги, образующиеся на поверхности материала, служат концентраторами напряжений, ускоряющими разрушение и уменьшающими остаточную прочность, а водородное охрупчивание ускоряет усталостное разрушение. При синергическом воздействии механического нагружения и коррозионно-агрессивной среды изменяется не только стойкость к усталостному воздействию, но и характер роста трещин в материале [1, 2].

Дальнейшее развитие машиностроения и, в частности, авиастроения в России невозможно без создания новых материалов с кардинально улучшенными служебными характеристиками и технологиями их переработки [3]. В течение последних лет во ФГУП «ВИАМ» проведены комплексные исследования высокопрочных мартенситостареющих сталей с пределом прочности >1570 МПа, которые позволяют рекомендовать их для изготовления деталей авиационной техники [4–7]. Сравнительные коррозионные испытания образцов из высокопрочных сталей без покрытий показали, что эти стали не могут быть применены без защиты от атмосферной коррозии.

* Часть 1 – см. «Авиационные материалы и технологии», №3 (60), 2020.

В условиях возрастающих требований к условиям эксплуатации техники (повышение скоростей, температуры, нагрузок, агрессивности среды, уменьшение массы и др.) повышение уровня эксплуатационных показателей различного оборудования достигается улучшением свойств поверхности материала либо специальной обработкой [8–11], либо сплошным или локальным формированием на ней покрытий, обладающих высоким уровнем требуемых свойств (износостойкости, твердости, жаростойкости, коррозионной стойкости и др.) [12–14]. Такой путь предоставляет возможность значительной экономии сырьевых ресурсов.

Крепежные детали обеспечивают устойчивость стационарных и мобильных технических систем, способствуя долгосрочной механической и структурной целостности компонентов сложных технических систем. Крепежные детали должны обеспечить срок службы технических изделий в течение 30–50 лет в строительной отрасли [15] и 10–20 лет в автомобильной и авиационной промышленности [16]. Для обеспечения длительного срока эксплуатации крепежных изделий в условиях коррозионного воздействия атмосферы и климатических факторов применяются защитные металлические покрытия.

Основные проблемы стальных крепежных деталей с нанесенными покрытиями в течение их (деталей) срока службы тесно связаны с процессом водородного охрупчивания (особенно на высокопрочных сталях). Водородное охрупчивание происходит в результате проникновения в сталь водорода, который может вызвать потерю пластичности или способность выдерживать циклическую нагрузку, растрескивание или катастрофические хрупкие разрушения при приложенных напряжениях значительно ниже предела текучести [17]. Поэтому поглощению водорода крепежными деталями из высокопрочных сталей уделяется особое внимание.

Служебные характеристики покрытий на крепежных деталях имеют решающее значение не только при эксплуатации, но и при сборке, когда сцепление и фрикционные свойства покрытий могут влиять на целостность соединений и их последующее поведение в процессе эксплуатации. Фрикционные характеристики покрытий также влияют на возникновение дополнительных напряжений в крепежных элементах [18].

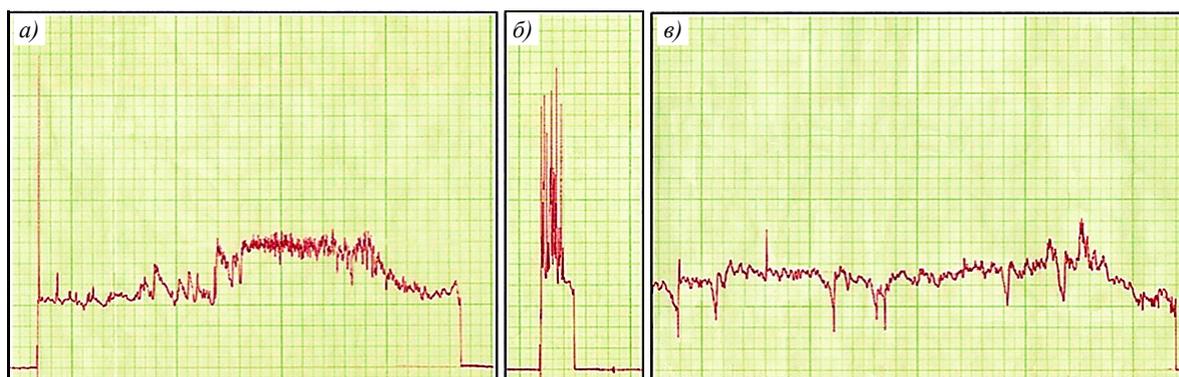
Кадмиевое покрытие наносится на крепежные детали благодаря своей исключительной коррозионной стойкости и повышенным фрикционным характеристикам [19, 20]. Однако из-за проблемы токсичности кадмиевого покрытия его использование было за-

прещено с 1980-х гг. [21], поэтому широко велись работы по его замене [19]. Не было найдено ни одного покрытия с такой же смазывающей способностью, как у кадмиевого покрытия. Для получения более надежных соединений при регулировании крутящего момента требовалась надлежащая смазка гальванических покрытий, среди которых наиболее перспективными были покрытия из цинка и цинковых сплавов. По результатам проведенных повторных испытаний на затяжку крепежных деталей с покрытиями на основе Zn, Zn–Ni и Zn–Fe с последующими обработками – пассивацией желтым хроматом, нанесением выщелачивающей смеси герметика с сухой смазкой и органической полимерной эмульсией, установлено, что выщелачивающая смесь герметика с сухой смазкой, а также полимерной эмульсией улучшают повторяемость процесса затяжки крепежных деталей с нанесенными покрытиями. Показано, что твердая смазка (керамическая паста) более эффективна, чем масляная, для снижения коэффициента трения винтов с цинковым покрытием [21].

В работе [22] показано, что с помощью вторичной смазки отношение «крутящий момент/напряжение» для покрытий на основе Zn–Ni и Zn–Ni₂ было аналогично отношению для кадмиевого покрытия. Покрытие на основе Zn–Ni₂ со смазкой показало аналогичный кадмиевому покрытию коэффициент трения, но покрытие на основе Zn–Ni представлено более высоким коэффициентом трения.

Фрикционные характеристики

В работе [23] проведено испытание на фреттинг-износ по методу «палец–пластина» на электроосажденных покрытиях на основе Zn–Ni, Zn, Cd и Cd–Ti и показано, что покрытие системы Zn–Ni проявляет лучшую адгезионную износостойкость среди изученных покрытий за счет образования прочной поверхностной связи покрытия с подложкой. Наволакивание металла образуется на всех покрытиях на начальном этапе испытания на износ, стабильность которого определяется фрикционными характеристиками покрытия – в частности, в случае обеспечения начальной смазывающей способности пленки переноса на поверхности крепежных деталей. В случае же отсутствия такой способности коэффициент трения составляет 0,47–0,55 для покрытий на основе Zn–Ni с низким водородным охрупчиванием и сопоставим с коэффициентом трения (0,4–0,7) для кадмиевых покрытий с низким водородным охрупчиванием в течение начального этапа (500 циклов), на котором пленка переноса все еще находилась в контакте с покрытием. С другой стороны,



Профили трения скольжения покрытий состава Sn–20% (по массе) Zn (а), кадмиевого (б) и состава Zn–12% (по массе) Ni (в) за 24 с/см

цинковые покрытия показали более высокий коэффициент трения (0,8–0,85) при контакте пленки переноса с покрытием, но при выходе из строя пленки переноса коэффициент трения снизился до 0,5.

В работе [24] сравнили трибологическое поведение гальванических покрытий на основе Zn и Zn–Ni с различным содержанием Ni и обнаружили, что при содержании 14% (по массе) Ni в покрытии на основе сплава Zn–Ni – самые низкие потери на износ и коэффициент трения. Цинковое покрытие имеет микротвердость 45 HV, а при увеличении содержания Ni в цинк-никелевых покрытиях с 11 до 17% (по массе) микротвердость покрытий сплава увеличивается – с 226 до 293 HV. Увеличение микротвердости повышает износостойкость покрытий, но при дальнейшем увеличении микротвердости до 293 HV износостойкость снижается. Установлено, что покрытие состава Zn–14% (массе) Ni показало лучшую износостойкость. Средние коэффициенты трения покрытий на основе Zn; Zn–11% (по массе) Ni; Zn–14% (по массе) Ni и Zn–17% (по массе) Ni составляют 0,98; 0,65; 0,53 и 0,86 соответственно. Это объясняется тем, что при увеличении микротвердости реальная площадь контакта между стальным контртелом и покрытием уменьшается, что приводит к снижению коэффициента трения. Однако при увеличении содержания Ni до 17% (по массе) остаточные напряжения и плотность микротрещин увеличиваются, что приводит к отрыву участков покрытия, которые выступают в качестве третьего твердого тела – абразива, что приводит к увеличению коэффициента трения. В работе [25] также сообщили, что покрытие Zn–14% (по массе) Ni с мелкозернистой равноосной структурой показало отличную износостойкость и самое низкое значение коэффициента трения по сравнению с покрытиями на основе Zn и Zn–8% (по массе) Ni.

Покрытия системы Zn–Sn впервые разработаны для замены токсичных кадмиевых покрытий [26]. Они проявляют хорошие фрикционные свойства, что особенно выгодно при изготовлении крепежных деталей.

В работе [27] сравнили сопротивление трению гальванического покрытия состава 80% (по массе) Sn–20% (по массе) Zn с гальваническими покрытиями на основе Cd и состава 78% (по массе) Zn–12% (по массе) Ni после испытаний на трение скольжения. Измеренные значения коэффициента трения составили 0,11; 0,14 и 0,20 для покрытий на основе Cd, Sn–Zn и Zn–Ni соответственно.

На рисунке показаны профили трения скольжения оловянно-цинкового покрытия (20% (по массе) Zn), кадмиевого и цинк-никелевого покрытия (12% (по массе) Ni). Измерение пары трения оловянно-цинкового покрытия после непродолжительного шлифования имеет невысокое значение. Общее заклинивание, полученное в результате полного износа покрытия Sn–Zn, появляется только после относительно длительного периода шлифования, в отличие от практически мгновенного заклинивания, наблюдаемого в случае цинк-никелевого покрытия. Что касается кадмиевого покрытия, то, с одной стороны, величина развитой пары трения несколько ниже, чем у пары трения оловянно-цинкового покрытия; с другой стороны, общее заклинивание появляется только после длительного периода шлифования. Износ покрытия при трении, вероятно, позволяет смазать контакт между кадмиевым покрытием и стальной дорожкой.

В работах [28, 29] установлено, что износостойкость покрытия толщиной 15 мкм на основе сплава олово-цинк, содержащего цинк в пределах 48–52% (по массе), при нагрузке на цилиндр 0,1 Н на 60% больше, чем у чистого оловянного покрытия. Количество циклов возвратно-поступательного движения цилиндра на покрытии Sn–Zn составило 1600

Антифрикционные свойства покрытий на основе олова, цинка и сплава олово-цинк

Вид покрытия	Сила трения, Н	Коэффициент трения	Время приработки, с
Оловянное	0,16	0,32	160
Цинковое	0,20	0,4	200
Оловянно-цинковое (содержание цинка в пределах 15–20% (по массе)), осажденное: из пиррофосфатного электролита из кислого лактатного электролита	0,18	0,36	170
	0,14	0,28	135
Оловянно-цинковое (содержание цинка в пределах 48–52% (по массе)), осажденное из кислого лактатного электролита	0,12	0,24	105

в пересчете на 1 мкм покрытия, а на оловянном покрытии 1000 циклов. В таблице [28] представлены результаты определения антифрикционных свойств покрытий: оловянного, цинкового и оловянно-цинковых (15–20% (по массе) Zn), осажденных из пиррофосфатного и кислого лактатного электролитов, а также оловянно-цинкового (48–52% (по массе) Zn), осажденного из кислого лактатного электролита, в паре с цилиндром из бронзы при нагрузке 0,49 Н. Оловянно-цинковое покрытие обладает наиболее низкими значениями силы и коэффициента трения и меньшим временем приработки по сравнению с цинковым покрытием. Приведенные данные показывают преимущества оловянно-цинковых покрытий (15–20% (по массе) Zn и 48–52% (по массе) Zn), осажденных из кислого лактатного электролита, по сравнению с оловянно-цинковыми покрытиями (15–20% (по массе) Zn), осажденными из пиррофосфатного электролита.

С целью повышения коррозионной стойкости и фрикционных характеристик гальванических покрытий получены двухслойные или многослойные покрытия на крепежных изделиях. В патентах [30, 31] в качестве первого слоя многослойного покрытия предложен сплав Ni–Zn, за которым следует цинковое покрытие и, наконец, сплав Zn–Ni. Предложено также многослойное покрытие, состоящее из сплава на основе Ni, сплава на основе Zn–Ni и органического верхнего покрытия. В патенте [32] предложено наносить первый слой, состоящий из Ni и Cr, для обеспечения защитных и декоративных целей, а второй – цинковое покрытие, предназначенное для улучшения соотношения «крутящий момент/напряжение».

Водородное охрупчивание

Водородное охрупчивание – причина разрушения высокопрочных сталей по границам зерен из-за воздействия водорода, даже если приложенное напряжение к высокопрочным

сталям будет значительно меньше предела текучести стали. Водород может диффундировать в стальную подложку через водную или газовую среду в процессе нанесения покрытия и впоследствии оказаться в стали под покрытием [17]. Поэтому необходимо после нанесения гальванического покрытия проводить термическую обработку для обезводороживания. Однако исследования показали, что термическая обработка не эффективна для высвобождения водорода, полученного в процессе нанесения покрытия [33–35]. После термообработки крепежных деталей с гальваническими покрытиями на основе Zn [36], Cd [37] и Sn–Zn [38] произошло разрушение деталей из-за водородного охрупчивания.

В работе [33] исследовано влияние термической обработки при температуре 204 °С в течение 4 ч на содержание водорода в цинковом покрытии на автомобильных крепежных деталях и установлено, что 86 и 75% от первоначального количества водорода обнаружено в цинковом слое до и после термической обработки. Изучено также содержание водорода в трех различных типах образцов стали, прошедших кислотное травление, гальваническую обработку и последующую термообработку, и выяснено, что водород диффундировал после процесса нанесения покрытия и не был полностью удален после термообработки. Приблизительно 23 и 30% водорода вышло из образца стали с покрытием после 4 и 8 ч отжига соответственно, в то время как часть оставшегося водорода в стали мигрировала даже глубже в образец. У образцов без покрытия водород был полностью удален после 4 ч термообработки. Таким образом, можно сделать вывод, что на образце цинковое покрытие действовало в качестве барьера для удаления водорода. В работе [34] полностью восстановлены механические свойства стали с покрытием на основе Cd путем отжига при 200 °С

в течение 24 ч. Однако сталь с покрытием системы Zn–Co, которая термообработана по тому же режиму, дала неполное восстановление даже при увеличении продолжительности термообработки до 48 ч. Авторы также обнаружили, что никель и кобальт в покрытиях систем Zn–Ni и Zn–Co действуют как диффузионный барьер для проникновения водорода в подложку, что приводит к меньшему водородному охрупчиванию по сравнению с покрытием на основе Zn на стали.

Водород, поглощенный в процессе нанесения гальванического покрытия, может быть частично удален посредством термической обработки.

Опасно поглощение водорода в результате коррозии в процессе эксплуатации, поскольку на данном этапе термообработка уже не применима [17]. Это явление называется повторным охрупчиванием, оно зависит от протекания коррозии покрытия с точки зрения электрохимического потенциала, а также защитных свойств [39]. В работе [40] обнаружено, что гальваническое покрытие системы Zn–Ni имеет более высокую способность поглощать водород в процессе коррозии из-за его более активного потенциала и более высокой пористости по сравнению с гальваническим покрытием на основе Cd. Этот процесс объясняется тем, что не весь водород, образующийся в процессе коррозии, перемещается и диффунди-

рует в местах трещин, где происходит окончательное водородное охрупчивание.

В работе [38] изучены также альтернативные покрытия для гальванического кадмиевого и сообщается, что гальванические покрытия на основе системы Zn–Ni прошли испытание на водородное охрупчивание (ASTM F519) [41], в то время как гальваническое покрытие системы Sn–Zn не выдержало испытание. Все эти покрытия прошли термообработку после нанесения покрытия.

Заключения

Наиболее предпочтительным составом для замены кадмиевого покрытия является сплав никель-цинк с содержанием никеля 12% (по массе), однако самое низкое значение коэффициента трения, близкое к значению для кадмия, имеет покрытие олово-цинк.

Водородное охрупчивание, возникающее в процессе нанесения металлических покрытий на сталь, значительно снижает эксплуатационные характеристики деталей. Многочисленные исследования различных покрытий и режимов термической обработки для снижения наводороживания показали, что наиболее приемлемыми вариантами для снижения водородной хрупкости является применение покрытий на основе сплава цинк-никель; покрытие олово-цинк имеет высокое наводороживание, однако по фрикционным характеристикам оно сравнимо с кадмиевым покрытием.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
3. 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.
4. 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.
5. Иванов Е.В. Создание износостойких и антифрикционных материалов и покрытий для космического корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 142–151.
6. Тоньшева О.А., Вознесенская Н.М., Шалькевич А.Б., Петраков А.Ф. Исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на структуру, технологические, механические и коррозионные свойства высокопрочной коррозионностойкой стали переходного класса с повышенным содержанием азота // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 31–36.
7. Тоньшева О.А., Вознесенская Н.М., Елисеев Э.А., Шалькевич А.Б. Новая высокопрочная экономнолегированная азотсодержащая сталь повышенной надежности // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 84–88.
8. Дьяченко С.С., Пономаренко И.В., Дуб С.Н. Роль состояния поверхностного слоя стальных изделий в их поведении при деформации // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. №5 (719). С. 3–11.
9. Янюшевич З., Гулишья З., Михайлович М., Патарич А. Влияние отпуска на механические свойства и микроструктуру высокопрочной низколегированной стали // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. №2 (704). С. 23–25.
10. Фарбер В.М., Селиванова О.В., Арабей А.Б. и др. Влияние термической обработки на комплекс механических свойств сталей класса прочности K65 (X80) // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. №8 (710). С. 53–55.

11. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А. и др. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15X5M // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. №10 (688). С. 15–22.
12. Юршев В.И., Мукагдаров Р.И., Юршев И.В. Поверхностное упрочнение инструмента нанесением пиролитического карбидохромового покрытия // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. №2 (716). С. 48–52.
13. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. №3 (717). С. 39–46.
14. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2013. №12 (702). С. 16–21.
15. BS 7543:2003. Guide to durability of buildings and building elements, products and components. British Standards Institute, 2003. 34 p.
16. Mildenerger U., Khare A. Planning for an environmentfriendly car // *Technovation*. 2000. Vol. 20 (4). P. 205–214.
17. Cottis R.A. Hydrogen embrittlement // *Shreir's Corrosion*. Elsevier Science, 2010. Vol. 2: Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation. P. 902–922.
18. Holmberg K., Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions // *Friction*. 2017. Vol. 5 (3). P. 263–284.
19. Garcia R., Barboza J. Coating trends for fasteners: SAE Technical Papers 1999-01-3072. DOI: 10.4271/1999-01-3072.
20. Zeng L., Monserratt E., Haylock L. et al. Evaluation of alternatives to electrodeposited cadmium for threaded fastener applications: SAE Technical Papers 2006-01-3169. DOI: 10.4271/2006-01-3169.
21. Chung P., Wang J., Durandet Y. Deposition processes and properties of coatings on steel fasteners – a review // *Friction*. 2019. Vol. 7 (5). P. 389–416.
22. Brown C.J., Smith M.W., Youngblood D. et al. Evaluation of alternatives to electrodeposited cadmium for threaded fastener applications (II): SAE Technical Papers 2009-01-3228. DOI: 10.4271/2009-01-3228.
23. Sriraman K.R., Strauss H.W., Brahim S. et al. Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn–Ni, Cd and Cd–Ti coatings on low carbon steel substrates // *Tribology International*. 2012. Vol. 56. P. 107–120.
24. Tafreshi M., Allahkaram S.R., Farhangi H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn–Ni alloy coatings // *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 183. P. 263–272.
25. Nasri F., Zouari M., Kharrat M. et al. Structural, micromechanical and tribological characterization of Zn–Ni Coatings: Effect of sulfate bath composition // *Transactions of The Indian Institute of Metals*. 2018. Vol. 71 (8). P. 1827–1840.
26. Asher R.K. Tin alloy plating // *ASM Handbook*. Ohio: ASM International, 1994. Vol. 5: Surface Engineering. P. 258–263.
27. Dubent S., Mertens M., Saurat M. Electrodeposition, characterization and corrosion behaviour of Tin–20 wt. % zinc coatings electroplated from a non-cyanide alkaline bath // *Materials Chemistry Physics*. 2010. Vol. 120 (2–3). P. 371–380.
28. Киреев С.Ю. Формирование и исследование свойств финишных покрытий печатных плат сплавом олово–цинк взамен покрытий сплавом олово–свинец // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. №8. С. 7–12.
29. Виноградов С.Н., Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю. Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012. Т. 19. №3. С. 53–56.
30. Multilayer corrosion resistant coating: pat. US4746408A; filed 11.05.87; publ. 24.05.88.
31. Corrosion resistant coating for fasteners: pat. US4837090A; filed 11.05.88; publ. 06.06.89.
32. Dual plated fasteners: pat. US6599071B1; filed 20.07.00; publ. 29.07.03.
33. Rebak R.B., Muchjin L., Szklarska-Smialowska Z. Hydrogen diffusion and accumulation in automotive fasteners // *Corrosion*. 1997. Vol. 53 (6). P. 481–488.
34. Hillier E.M.K., Robinson M.J. Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc–cobalt alloys // *Corrosion Science*. 2004. Vol. 46 (3). P. 715–727.
35. Lonyuk B., Hop R., Hanlon D.N. et al. A study of post plating heat treatment in automotive fastener steels // *Proceedings of the 14th Biennial Conference on Fracture*. Cracow, 2002. Vol. 3/3. P. 376–381.
36. Ferraz M.T., Oliveira M. Steel fasteners failure by hydrogen embrittlement // *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. 2008. Vol. 20 (1–2). P. 128–133.
37. Jha A.K., Narayanan P.R., Sreekumar K. et al. Hydrogen embrittlement of 3.5Ni–1.5Cr–0.5Mo steel fastener // *Engineering Failure Analysis*. 2008. Vol. 15 (5). P. 431–439.
38. Brown S.A., Berman E. Cadmium alternatives for high-strength steel. Naval Air Warfare Center Aircraft Division Patuxent River, MD, 2011. 191 p.
39. Chalaftris G., Robinson M.J. Hydrogen re-embrittlement of high strength steel by corrosion of cadmium and aluminium based sacrificial coatings // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2005. Vol. 40 (1). P. 28–32.
40. Figueroa D., Robinson M.J. The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50 (4). P. 1066–1079.
41. ASTM F519-18. Standard test method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating/coating processes and service environments. ASTM International, 2018. 19 p.