

УДК 621.357:621.794.62

С.С. Виноградов<sup>1</sup>, А.А. Никифоров<sup>1</sup>, С.А. Демин<sup>1</sup>, Д.В. Чесноков<sup>1</sup>

## ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263

*Разработанные во ФГУП «ВИАМ» гальванотермическое (толщиной 6–12 мкм) и неорганическое композиционное (толщиной 45–60 мкм) покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей по защитной способности существенно превышают все известные покрытия анодного типа и впервые сравнялись по свойствам с кадмиевыми покрытиями: более 8000 ч в камере солевого тумана, что в несколько раз больше запланированных значений в стратегических направлениях на 2016 г. Разработанная во ФГУП «ВИАМ» технология удаления продуктов коррозии неорганического композиционного покрытия и стальной основы, а также местного нанесения этого покрытия позволяет восстанавливать антикоррозионное покрытие без демонтажа деталей и в «полевых» условиях, что 1,5 раза увеличивает календарный срок эксплуатации стальных деталей.*

*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:** гальванотермическое покрытие, неорганическое композиционное покрытие, цинк, олово, фосфаты, алюминиевый порошок, микроструктура, механические испытания, ремонт, защитная способность.

S.S. Vinogradov, A.A. Nikiforov, S.A. Dyomin, D.V. Chesnokov

### Protection against corrosion of carbon steel

*Galvanothermal (thickness of 6–12 micrometers) and inorganic composition (thickness of 45–60 micrometers) coatings developed in VIAM for corrosion protection of carbon steels significantly exceed all known coatings of the anode type in protective ability and for the first time they become comparable with cadmium coatings in properties: more than 8000 h in the salt spray environment. The technology of removal of corrosion products of inorganic composition coating and steel basis and local application of this coating developed in VIAM allows to recover anticorrosion coating without dismantling of parts, in «field» conditions that increases service life of steel parts in 1,5 times.*

<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

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

**Keywords:** *galvanothermal coating, inorganic composition coating, zinc, tin, phosphates, aluminum powder, microstructure, mechanical tests, repair, protective ability.*

## Введение

Анализ стратегий развития российских интегрированных структур показывает, что дальнейшее развитие авиастроения в России невозможно без создания новых материалов с кардинально улучшенными служебными характеристиками и технологий их переработки [1–3].

В виду растущих требований к условиям эксплуатации техники (увеличение скоростей, температуры, нагрузок, агрессивности среды, уменьшение массы и др.) повышение уровня эксплуатационных показателей различного оборудования достигается улучшением свойств поверхности материала либо специальной обработкой [4–7], либо сплошным или локальным формированием на ней покрытий, обладающих высоким уровнем требуемых свойств – износостойкости, твердости, жаростойкости, коррозионной стойкости и др. [8–10]. Такой путь обеспечивает значительные резервы экономии сырьевых ресурсов.

Основным видом покрытий, применяемых для защиты от коррозии стальных деталей в изделиях авиационной техники, является кадмиевое покрытие. Вследствие высокой токсичности соединений кадмия необходима его замена [11]. Многие годы в стране велись работы по замене кадмиевого покрытия [12–17], но ни одно защитное металлическое покрытие по защитной способности в среде хлоридов не могло сравниться с кадмиевым покрытием – особенно при наличии в покрытии сквозных (до стальной основы) пор, царапин, сколов и тому подобных дефектов. Поэтому разработка анодного покрытия, лишенного недостатков вышеперечисленных покрытий и технологий их нанесения, является весьма актуальной.

## Материалы и методы

Для разработки технологий нанесения покрытий и исследования их свойств использовали образцы из сталей марок 30ХГСА и 30ХГСН2МА – по 3–5 образцов на каждую точку испытаний. Для приготовления электролитов использовали химикаты квалификации – «химически чистый». Термообработку образцов с покрытием проводили в воздушной среде до 300°С в сушильном шкафу FD 115 Binder и до 500°С – в муфельной печи Nabertherm L9/11/SKM. Толщину покрытия контролировали магнитным толщиномером типа

PosiTector 6000. Прочность сцепления покрытий проверяли методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 15140–78. Адгезию оценивали по трехбалльной шкале. Фотографии образцов до и после всех испытаний выполнены при помощи камеры Canon EOS 600D с объективом EFS 60 mm f/2.8 MacroUSM.

Защитную способность покрытий определяли методом ускоренных коррозионных испытаний при воздействии нейтрального солевого тумана в камере солевого тумана (КСТ) по ГОСТ 9.308–85, 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). Водостойкость покрытий определяли по убыли массы образцов с покрытием при кипячении в дистиллированной воде. 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.

Микроструктуру покрытий изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-840 в режиме обратно-отраженных электронов (СОМРО). Металлографический анализ нетравленных шлифов проводили на оптическом микроскопе DM IRM фирмы Leica при увеличении  $\times 1000$ . Планарную съемку поверхности покрытия и шлифов проводили на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) OLYMPUS LEXTOL S 3100. Электрохимические исследования проводили с помощью гальваностата-потенциостата Solartron SI 1287.

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 3/3 ВИЭТ.

## Результаты и обсуждение

### *Гальванотермическое покрытие*

В научно-технической литературе имеются сведения о перспективности применения для замены кадмия многослойных покрытий, прошедших термическую обработку. Так, в патенте США 6613452 [18] предложено двухслойное покрытие: например, первый слой – никелевый, по электрохимическим свойствам близок к металлу основы в данной среде, а второй – содержит минимум 50% (по массе) металла, анодного по отношению к металлу основы, – например, цинка. Для формирования диффузионного межфазного слоя между слоями покрытия предусмотрено проведение термической обработки. Однако вследствие малой скорости

диффузии цинка в никеле и существенной разницы потенциалов пар металлов «сталь—никель» и «никель—цинк» защитная способность данного покрытия существенно ниже защитной способности кадмиевого покрытия, особенно при нарушении целостности покрытия.

Более совершенное распределение потенциалов по толщине покрытия достигается согласно способу получения на стали двухслойного гальванического покрытия по заявке Японии №5365230 [19], при котором на сталь наносят сначала цинковое, затем оловянное покрытия, после чего деталь подвергают термообработке при температуре плавления олова. По данной технологии в зависимости от толщины оловянного слоя возможно собирание его в отдельные капли, а также разрушение слоистости покрытия с образованием отдельных конгломератов сплавов олово-цинк различного состава. Все это снижает защитную способность покрытия.

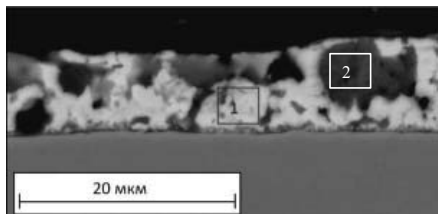
Отсутствие перемешивания слоев цинка и олова обеспечивается по технологии, разработанной в 2007 г. во ФГУП «ВИАМ», по которой сначала на цинковое покрытие наносится тонкий слой иммерсионного олова, а затем проводится термическая обработка [20, 21]. В этом случае образуется сплав, обладающий переменным составом, с повышенной концентрацией олова в цинке у поверхности покрытия, и увеличивается коррозионная стойкость защитного покрытия. Однако ввиду малого количества осаждаемого олова защитная способность такого покрытия уступает защитной способности кадмиевого покрытия.

Дальнейшее совершенствование этой технологии заключалось в изменении толщины и количества слоев цинка и олова, а также в разработке такого режима термообработки покрытия, который приводит к образованию покрытия с особыми свойствами. С одной стороны, покрытие является анодным по отношению к стальной основе и при наличии в нем сквозных дефектов происходит торможение коррозии стали, с другой — покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью, характерной для катодных по отношению к стали металлов.

Разработанное гальванотермическое покрытие состоит из трех или четырех слоев последовательно нанесенных цинка и олова. В результате термической обработки за счет взаимной диффузии металлов друг в друга на границах слоев формируется сплав переменного состава, обладающий стационарным потенциалом, промежуточным между катодным и анодным слоями: стандартные электродные потенциалы цинка  $-0,76$  В, железа  $-0,44$  В, олова  $-0,14$  В; потенциалы в морской воде цинка  $-0,80$  В, железа  $-0,50$  В, олова  $-0,25$  В [22].

Режимы термообработки существенным образом определяют защитную способность гальванотермического покрытия. При температуре выше температуры плавления эвтектического сплава олово-цинк

формируются гальванотермические покрытия с защитной способностью на уровне цинкового покрытия. Так, при температуре термообработки 200°C, при которой происходит плавление цинк-оловянной эвтектики, слоистость покрытия нарушается, образуются отдельные конгломераты фазы заэвтектического состава с большим содержанием цинка (темные области на рис. 1), неравномерно распределенные внутри сплава эвтектического состава (светлая область на рис. 1).



Место анализа	Содержание элементов*, % (по массе)			Zn:Sn
	Fe	Zn	Sn	
1	1,3	5,0	77,2	1:15,4
2	1,3	38,7	27,1	1:0,7

\*Остальное до 100% – кислород, сера и углерод.

Рис. 1. Электронное изображение в режиме обратноотраженных электронов на РЭМ структуры гальванотермического покрытия и его химический состав после термической обработки при температуре 200°C в течение 6 ч

При визуальном осмотре на поверхности покрытия наблюдаются каплеобразные наплывы размером ~1 мм. Как видно из результатов микрорентгеноспектрального анализа гальванотермического покрытия, представленного на рис. 1, заэвтектический сплав существенно обогащен цинком, что определяет меньшую коррозионную стойкость данной фазы по сравнению с коррозионной стойкостью сплава эвтектического состава. Контакт этих двух фаз в коррозионной среде вызывает усиленную коррозию заэвтектического сплава, что подтверждается результатами ускоренных коррозионных испытаний в КСТ стальных образцов с гальванотермическим покрытием, прошедшим обработку при температуре 200°C в течение 2 ч (рис. 2).

Для сохранения слоистой структуры покрытия термообработку следует проводить при температуре ниже температуры плавления эвтектического сплава олово-цинк. Так, при температуре термообработки 185°C покрытие на всех образцах полностью сохраняется без каплеобразных наплывов. Однако в процессе термообработки граница раздела между слоями покрытия становится более извилистой и размытой вследствие формирования новой фазы, содержащей сплав олова и цинка. Исследование количественного распределения цинка и олова в четырехслойном покрытии методом микрорентгеноспектрального анализа показало (рис. 3), что в процессе термической обработки за счет диффузии цинка в олово весь слой олова переходит в сплав эвтектического состава: 8% (по массе) Zn и 92% (по массе) Sn [23], что соответствует весовому

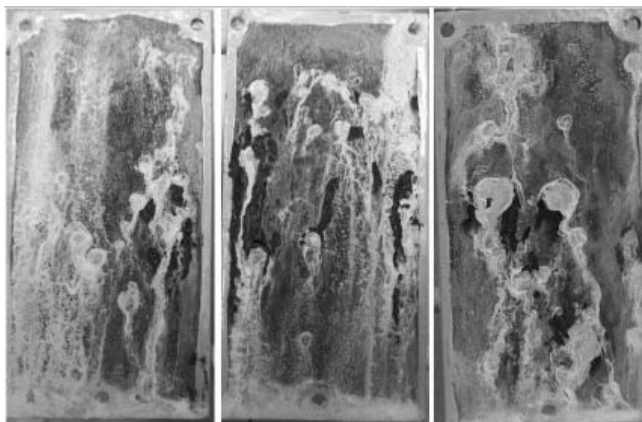


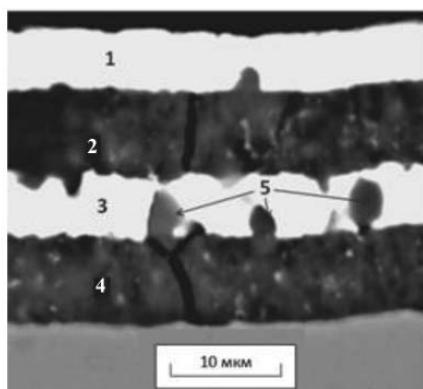
Рис. 2. Внешний вид гальванотермического покрытия, прошедшего термообработку при 200°С в течение 2 ч, после 400 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

соотношению  $Zn:Sn=1:11,5$ . Дальнейшая диффузия цинка в оловянный слой приводит к образованию в первую очередь в местах дефектов поверхности цинкового слоя новой фазы, состоящей из сплава заэвтектического состава, которая растет по направлению к нормали сквозь оловянный слой.

Фаза сплава заэвтектического состава (места анализа 5, рис. 3) обогащена цинком в большей степени, чем окружающий слой эвтектического состава (место анализа 3, рис. 3). Образование в оловянных слоях двух фаз – сплавов эвтектического и заэвтектического составов – приводит к появлению в поверхностном оловянном слое областей с разными стационарными потенциалами, что, в свою очередь, провоцирует коррозионный процесс. При этом фаза заэвтектического состава будет играть роль анода с растворением цинка, а фаза эвтектического состава – роль катода, на котором будет происходить восстановление кислорода.

Чем выше температура прогрева покрытия, больше продолжительность термообработки и чем меньше толщина слоев олова, тем быстрее они пробиваются сплавом заэвтектического состава и тем быстрее наступает коррозионный процесс, и наоборот. Ускоренные коррозионные испытания в КСТ образцов из углеродистой стали 30ХГСА с четырехслойным гальванотермическим покрытием, прошедшим термообработку при 185 и 150°С с различной продолжительностью обработки, подтверждают данный вывод (рис. 4).

На рис. 5 представлен внешний вид стальных болтов с резьбой М12, покрытых четырехслойным гальванотермическим покрытием с оптимальной термообработкой, после 8000 ч экспозиции в КСТ.



Место анализа	Содержание элементов*, % (по массе)			Zn:Sn
	Fe	Zn	Sn	
1	0,6	3,1	96,3	1:31,1
2	0,6	46,7	17,9	1:0,38
3	1,2	7,4	89,8	1:12,1
4	10,1	61,0	2,8	1:0,045
5	1,2	13,9	79,1	1:5,7

\*Остальное до 100% – кислород, сера и углерод.

Рис. 3. Электронное изображение в режиме обратноотраженных электронов на РЭМ структуры четырехслойного покрытия и его химический состав после термической обработки при температуре 185°С в течение 24 ч

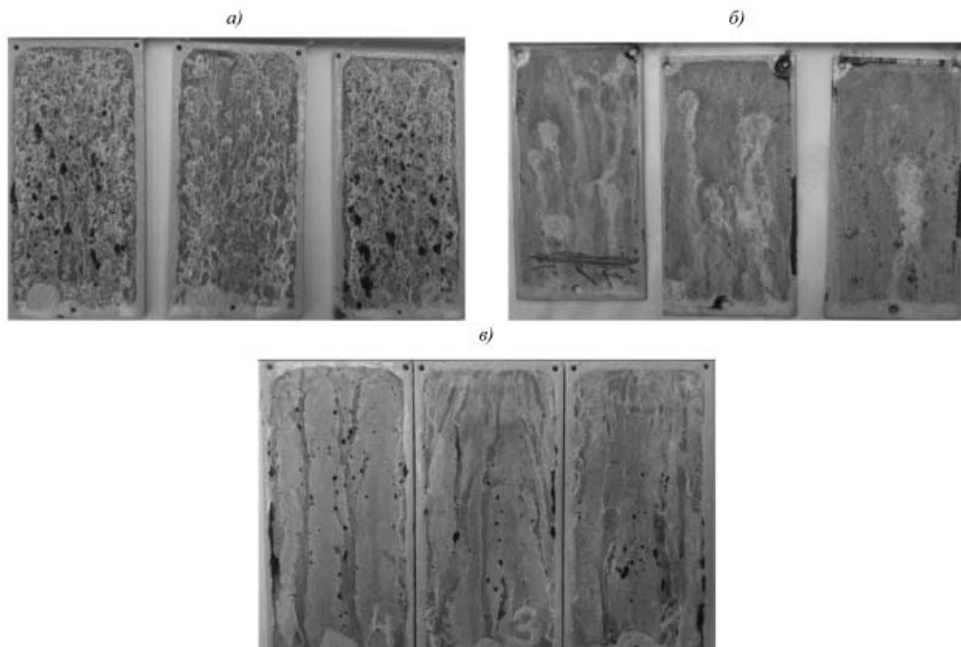


Рис. 4. Внешний вид стальных образцов с четырехслойным гальванотермическим покрытием после испытаний в КСТ:  
*a* – термообработка при 185°С в течение 2 ч – коррозия стали через 500 ч;  
*б* – термообработка при 150°С в течение 3 ч – через 8000 ч коррозия стали отсутствует (первый образец снизу процарапан, второй – прорезан до основы);  
*в* – термообработка при 150°С в течение 16 ч – коррозия стали через 3000 ч



Рис. 5. Внешний вид стальных болтов с резьбой М12, покрытых четырехслойным гальванотермическим покрытием с оптимальной термообработкой, после 8000 ч экспозиции в КСТ

В результате осмотра образцов из углеродистой стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями после 2 лет экспозиции как в МЦКИ, так и в ГЦКИ, появления продуктов коррозии стали (основы) не выявлено. Коррозионные поражения покрытий представляют собой изменения цветовой гаммы хроматной пленки. Объемных продуктов коррозии покрытия, в том числе соединений его основных компонентов (цинка и олова), не обнаружено.

Проведенные исследования адгезии гальванотермических покрытий толщиной 6 и 15 мкм, нанесенных на стали 30ХГСА и 30ХГСН2А, показали, что покрытия удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302. Отслаивания покрытий между линиями и в сетке квадратов у образцов не наблюдалось, вздутий или отслаивания покрытия от основного металла не обнаружено.

Исследованы электрохимические свойства гальванотермических покрытий на образцах из углеродистой стали средней прочности 30ХГСА и высокопрочной стали 30ХГСН2МА после термообработки. Установлено, что покрытия имеют анодный характер защиты углеродистых сталей, так как имеют более отрицательный стационарный потенциал.

Проведены исследования влияния технологии нанесения гальванотермического покрытия на механические свойства и малоцикловую усталость (МЦУ) углеродистых сталей, в том числе высокопрочных. Установлено, что процесс нанесения и формирования гальванотермических покрытий толщиной 6–9 и 9–15 мкм не оказывает существенного влияния на прочностные ( $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0,2}$ ) и пластические ( $\delta$ ,  $\psi$ ) характеристики сталей 30ХГСА и 30ХГСН2МА (см. таблицу) [24].



**Механические свойства сталей 30ХГСА и 30ХГСН2МА с различными видами покрытий**

Покрытие	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$
	МПа		%	
Сталь 30ХГСА				
Без покрытия	1447	1267	11,6	51,6
Цинковое	1437	1250	11,7	48,9
Гальванотермическое толщиной, мкм:				
6–9	1430	1243	12,3	53,7
9–15	1437	1247	12,0	56,0
Кадмиевое	1433	1240	12,7	52,9
Сталь 30ХГСН2МА				
Без покрытия	1743	1397	11,9	49,4
Цинковое	1685	1340	12,3	51,0
Гальванотермическое толщиной, мкм:				
6–9	1713	1357	12,3	53,3
9–15	1682	1320	12,8	50,9

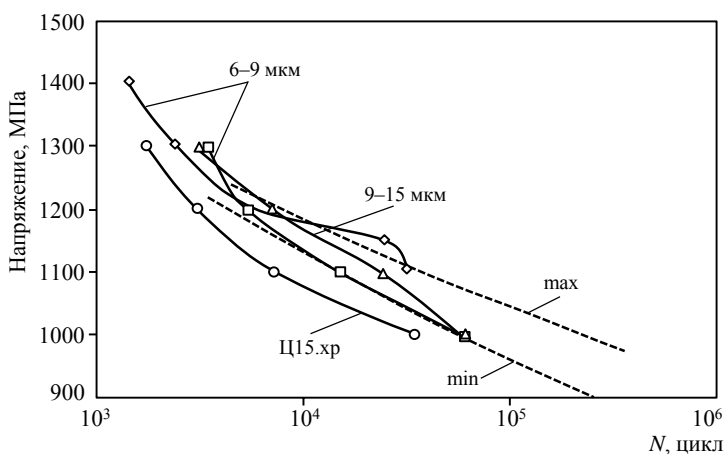


Рис. 6. Влияние процесса нанесения трех- ( $\diamond$ ) и четырехслойных ( $\square, \triangle$ ) гальванотермических покрытий на долговечность образцов из высокопрочной стали 30ХГСН2МА (---- Cd15.хр хлористоаммонийный)

В результате испытаний на МЦУ установлено, что долговечность образцов из стали 30ХГСН2МА с гальванотермическими покрытиями толщиной 6–9 и 9–15 мкм находится практически на одном уровне и незначительно уступает долговечности образца с кадмиевым покрытием (рис. 6 – область между черными пунктирными линиями).

Проведены испытания на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) при нагрузке, равной  $0,8\sigma_B^H$ , и базе испытания 480 ч. Испытания проводили на круглых стальных образцах из углеродистой стали 30ХГСА ( $\sigma_B = 1450$  МПа) и высокопрочной стали 30ХГСН2МА

( $\sigma_B = 1800$  МПа) с искусственным концентратором напряжения (надрезом) с нанесенными гальванотермическими покрытиями толщиной 6–9 и 9–15 мкм после термообработки. В результате испытаний на стойкость к ЗХР установлена необходимость проведения обезводороживания сталей после нанесения первого цинкового слоя.

#### *Неорганическое композиционное покрытие*

Композиционные покрытия наносятся из суспензий, состоящих из растворов неорганического связующего, представляющего собой обычно смесь неорганических полимеров на основе фосфатов, и твердофазного наполнителя.

Неорганическое связующее должно обладать, с одной стороны, клеящими свойствами, а с другой – водостойкостью. Этими свойствами обладают фосфаты трехвалентных металлов, в частности алюмофосфаты и хромфосфаты, которые при определенной концентрации образуют особые структурированные растворы неорганических полимерных фосфатов: линейных полифосфатов  $Me_n + 2P_n O_{3n} + 1$  или кольцевых метафосфатов  $Me_n P_n O_{3n}$  (где  $n$  – степень полимеризации) [25].

При изменении pH, температуры раствора или добавлении в него наполнителей-отвердителей происходит отверждение связующего. Роль наполнителя заключается в отверждении аморфной фазы связующего, придании водостойкости покрытию и обеспечении электрохимической защиты от коррозии стальной основы.

Базовое покрытие такого типа запатентовано в США в 1966 г. [26] – покрытие и связующая композиция отверждаются при нагревании при температуре 227–727°C (предпочтительно при 343°C) и включают твердые неорганические частицы (металл, тугоплавкий карбид, нитрид, силицид, сульфид), ионы двухвалентного металла (предпочтительно  $Mg^{2+}$ ), фосфорную, хромовую, молибденовую кислоты и их соли. Покрытия широко использовались на стальных деталях двигателя J-79 General Electric взамен алюмосиликатной краски и алюминированных эпоксидных покрытий. Ранний успех привел к использованию неорганических металлонаполненных покрытий и на других двигателях фирм GE и Pratt and Whitney как для военных, так и для гражданских самолетов.

В основном покрытия данного типа разрабатывались и патентовались фирмой Sermatech International Inc. Всего за период с середины 1970-х по начало 2000-х годов этой фирмой разработано и запатентовано более 30 изобретений по исследуемой проблеме [27–33]. 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 при температуре до 538°C.

В России разработкой композиционных покрытий на основе неорганических связующих и металлических наполнителей занимались в ВВА им. Н.Е. Жуковского под руководством профессора Е.Г. Иванова [34–36].

Как зарубежные, так и отечественные патенты характеризуются закрытостью и отсутствием необходимых сведений для воспроизводства технологии получения защитного покрытия.

Последние 5 лет во ФГУП «ВИАМ» также велась разработка композиций на основе металлического наполнителя и неорганических связующих, в качестве последних использовали неорганические клеи [37].

В 2013 г. запатентован состав [38] на основе алюмохромфосфатного связующего и алюминиевого наполнителя для защиты от коррозии стальных деталей. В составе используют порошок алюминия с фракцией до 10 мкм. Изобретение может быть использовано при изготовлении валов газотурбинных двигателей, шасси вертолетов и других деталей для защиты от коррозии при эксплуатации в различных климатических условиях, в том числе при повышенных температурах до 450°C.

В 2014 г. запатентован [39] способ получения покрытия на углеродистых сталях. Способ включает двухслойное нанесение на стальные детали суспензионного покрытия, его тепловую и механическую обработку. Суспензия состоит из алюмохромфосфатного раствора и алюминиевого порошка. Изобретение позволяет повысить защитную способность получаемого покрытия при упрощении технологии его нанесения.

Перед нанесением защитного покрытия стальные образцы подвергают пескоструйной обработке электрокорундовым шлифпорошком. Другие виды обработки поверхности углеродистых конструкционных сталей не позволяют получать не только удовлетворительную адгезию, но и сплошность покрытия.

Покрытие наносят методом пульверизационного распыления. Рекомендуется наносить покрытие в два слоя с термообработкой каждого слоя. Тепловую обработку проводят ступенчато: сначала сушат на воздухе, а затем прокаливают в воздушной печи. Ступенчатый режим тепловой обработки позволяет равномерно по всей поверхности и без образования пузырей высушить и отвердить покрытие. 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 к металлу. Интенсивность взаимодействия суспензии со сталью, а также водостойкость покрытия определяется соотношением основных компонентов связующего и наполнителя. Исследования показали, что лучшей водостойкостью обладают покрытия, полученные из связующих с мольным соотношением фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома 1,5:1. При этом

отверждение композиционного покрытия должно продолжаться не менее 3 ч при 75–90°C и не менее 1 ч при 105°C. Составы с более низким содержанием фосфорной кислоты коагулируют в процессе приготовления. При содержании фосфорной кислоты более 2:1 водостойкое покрытие возможно получить при температуре отверждения от 200°C и выше. Повышенное содержание фосфорной кислоты приводит к значительному снижению рН раствора связующего и выделению водорода на защищаемой поверхности, разрушению структуры и отслаиванию композиционного покрытия [40, 41].

Общая толщина композиционного покрытия составляет 45–60 мкм. Максимальный расход суспензии для нанесения двухслойного покрытия составляет 280–320 г на 1 м<sup>2</sup> поверхности. После напыления на стальную подложку покрытие приобретает светло-серый матовый цвет. Покрытие обладает удовлетворительной адгезией к стали (не ниже 1-го балла по ГОСТ 15140). Отслаивания покрытия и сколов, в том числе в местах перекрестий, не наблюдается.

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 ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II [40].

Микротвердость композиционного покрытия при нагрузке 0,25 МПа находится в пределах 316–343 МПа и мало зависит от режима отверждения.

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не происходит наводороживания стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств [41]. Образцы из высокопрочной стали с композиционным покрытием, испытанные на многоцикловую усталость (МнЦУ) при напряжении  $\sigma_{-1}=550$  МПа и температуре 460°C и на длительную прочность при напряжении  $\sigma=824$  МПа и температуре 460°C, простояли без разрушения более установленной базы испытаний 20 млн циклов для МнЦУ и 100 ч для испытаний на длительную прочность. Кроме того, в результате механических испытаний отремонтированного композиционного покрытия показана неизменность механических свойств высокопрочной стали, что свидетельствует о ремонтпригодности данного покрытия.

Электрохимическими исследованиями показан анодный характер защиты стальной основы, который возникает только после механического шлифования композиционного покрытия [42]. Сразу после отверждения верхний слой нешлифованного композиционного покрытия представляет собой плотно склеенные частицы алюминиевого порошка, покрытые неэлектропроводным слоем алюмохромфосфатного связующего (АХФС), – как показано на рис. 7, а, б.

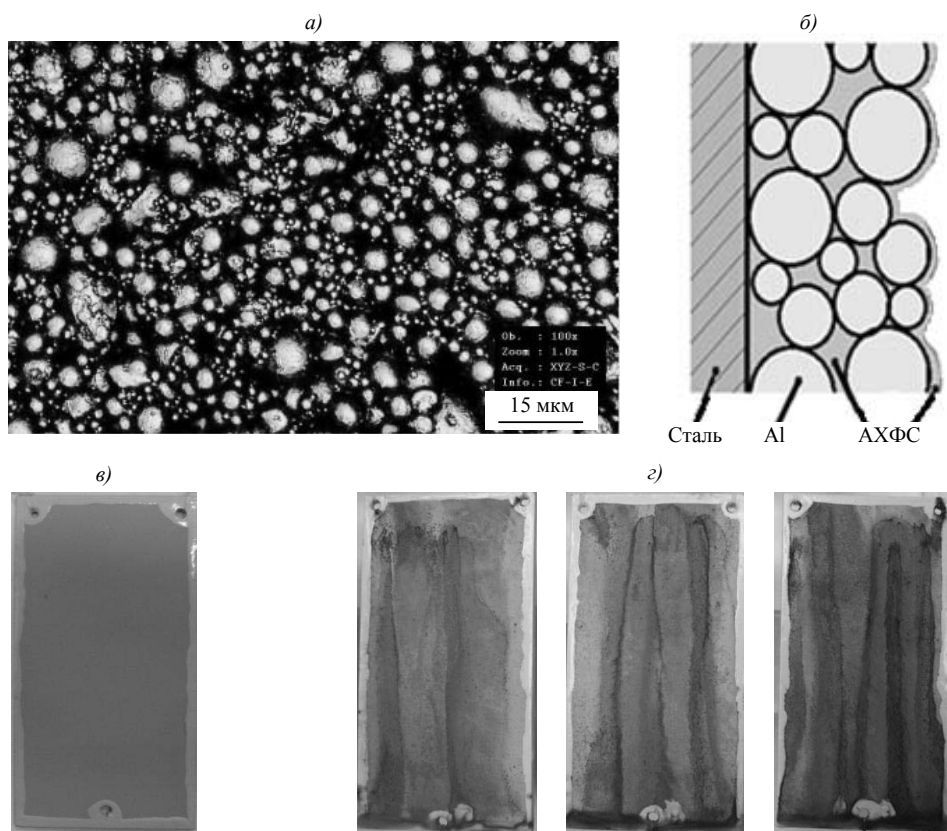


Рис. 7. Изображения образцов с композиционным покрытием без шлифовки:  
*а* – изображение поверхности покрытия, полученное на лазерном сканирующем микроскопе; *б* – схематичное изображение строения покрытия; *в* – исходное состояние образцов перед испытаниями в КСТ; *г* – коррозионные поражения стальной основы после 24 ч испытаний в КСТ

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. 7, *в*, *г* показан внешний вид стальных образцов с нешлифованным композиционным покрытием до и после проведения ускоренных испытаний в КСТ. На поверхности таких образцов видны подтеки продуктов коррозии стали, появление которых было замечено уже на первые сутки испытаний.

Для придания покрытию электропроводности и электрохимического характера защиты углеродистых сталей слои композиционного покрытия обрабатывали абразивным матирующим полотном с зернистостью Р320–Р360 (ГОСТ 13344), в результате чего покрытие приобретало металлический блеск. При шлифовании 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», 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. Электросопротивление шлифованного композиционного покрытия составляет порядка 0,8–1,2 Ом. Кроме того, при шлифовании происходит наволакивание алюминия по поверхности покрытия, что увеличивает поверхность анода (алюминия), облегчается анодный процесс растворения алюминия и усиливается защита стальной основы.

На рис. 8, а, б показаны схематичное изображение шлифованного композиционного покрытия и внешний вид его поверхности при увеличении  $\times 1000$ , полученный на ЛСМ в режиме лазерного сканирования.

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 наблюдали не только на поверхности композиционного покрытия, но и в прорезях, которые заполнились продуктами коррозии алюминия (рис. 8, в). Темные и светлые участки на композиционном покрытии характеризуют его коррозионную деградацию из-за образования катодных и анодных участков на наружном шлифованном алюминиевом слое.

Более подробно электрохимическое поведение композиционного покрытия исследовано методами измерения потенциала во времени в режиме разомкнутой цепи и потенциодинамическим методом в нейтральном 3%-ном растворе NaCl [43]. В качестве объектов исследования использовали образцы из стали 30ХГСН2МА без покрытия и с четырьмя видами композиционных покрытий: однослойные – шлифованное и нешлифованное, а также двухслойные – без шлифовки слоев и со шлифованными слоями.

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

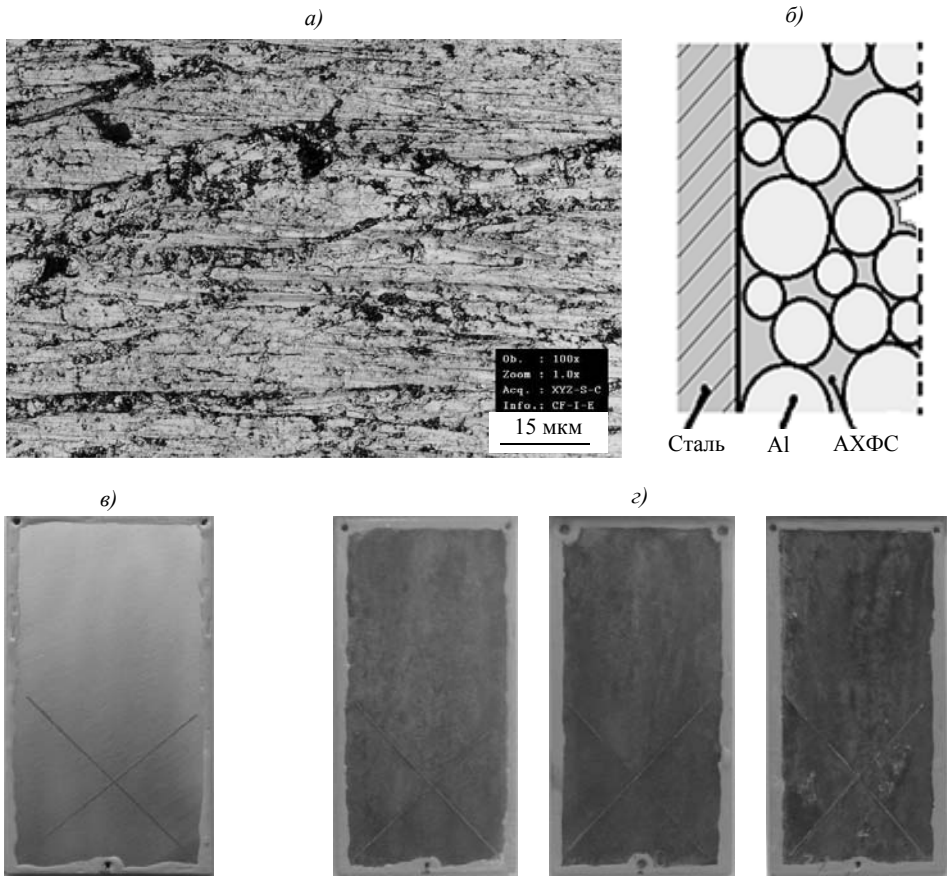


Рис. 8. Изображения образцов со шлифованным композиционным покрытием: *а* – изображение поверхности покрытия, полученное на лазерном сканирующем микроскопе; *б* – схематичное изображение строения покрытия; *в* – исходное состояние образцов перед испытаниями в КСТ; *г* – коррозионные изменения поверхности покрытия после 8000 ч испытаний в КСТ

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. За счет 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.

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.

*Ремонт неорганического композиционного покрытия*

В настоящее время актуальной проблемой является ремонт металлоконструкций путем нанесения на них защитных покрытий или восстановления имеющегося покрытия. Большие габариты изделий диктуют применение таких технологий ремонта защитного покрытия, которые затрагивают только поврежденный участок, не требуют трудоемкого демонтажа конструкции и осуществление которых обходится без применения дорогостоящих средств и оборудования.

Перед нанесением нового защитного покрытия необходимо удалить продукты коррозии старого покрытия и другие загрязнения. Для этого можно использовать два способа: механический и химический.

Механический способ очистки с помощью металлических щеток, наждачной бумаги и шлифмашин является трудоемким и в «полевых» условиях применим для обработки небольших по площади и простых по форме участков поврежденного покрытия. Пескоструйная обработка более универсальная и менее трудоемкая, но требует применения специального оборудования для пескоструйной очистки и источника сжатого воздуха, что не всегда осуществимо по месту расположения металлоконструкции.

Второй способ заключается в обработке поверхности с коррозионными повреждениями стали и покрытия специально разработанной пастой. Для удобства применения, особенно на вертикальных поверхностях, в состав пасты вводят загуститель и ингибитор коррозии. Кроме того, в отличие от большинства препаратов для удаления ржавчины, после обработки разработанной пастой на стальной основе не остается фосфатного слоя, затрудняющего электрохимическую защиту стали композиционным покрытием. Разработанная паста обладает рядом ценных качеств. По своим физическим свойствам паста представляет собой неньютоновскую псевдопластичную жидкость. Для жидкостей такого типа характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости перемешивания: при перемешивании пасты она становится жидкообразной, а после нахождения в состоянии покоя в течение 1–2 ч паста загустевает и становится похожей по консистенции на мармелад. Кроме того, она обладает свойствами бингамовской жидкости, поэтому паста, нанесенная на вертикальную поверхность слоем толщиной 2–3 мм, не стекает вниз.

Пасту наносят на продукты коррозии как старого покрытия, так и стальной основы. После полного удаления продуктов коррозии на



очищенную поверхность наносят новое неорганическое композиционное покрытие. Процесс ремонта неорганического композиционного покрытия с применением пасты показан на рис. 9.

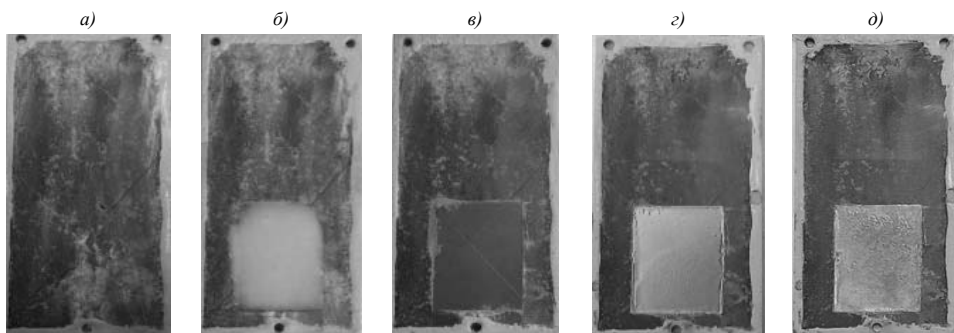


Рис. 9. Процесс ремонта неорганического композиционного покрытия с применением пасты: *а* – исходное состояние образца; *б* – участок дефектного композиционного покрытия с нанесенной пастой; *в* – поверхность обработанного участка после удаления пасты; *г* – обработанный участок, на который нанесено новое композиционное покрытие; *д* – состояние нового композиционного покрытия после 2000 ч экспозиции в КСТ

На рис. 10 показан пример восстановления защитного покрытия, полностью разрушенного в процессе эксплуатации изделия, с помощью разработанной пасты и композиционного покрытия на детали сложного профиля.

В пластину из алюминий-литиевого сплава 1461 были вкручены болты из стали 30ХГСА и выставлены на экспозицию в камеру солевого тумана на 168 ч для получения плотных продуктов коррозии (рис. 10, *а*). Пасту наносят на сухую поверхность покрытия и через 15–30 мин выдержки удаляют сухой тканью или волосяными щетками. При необходимости процесс повторяют (рис. 10, *б*). На полностью очищенную поверхность наносят композиционное покрытие (рис. 10, *в*).

Проведенные ускоренные коррозионные испытания образцов с отремонтированным покрытием показали сохранность защитной способности неорганического композиционного покрытия на прежнем уровне.

### Заключение

– Гальванотермическое покрытие, разработанное во ФГУП «ВИАМ», обладает высокими защитными свойствами: такое покрытие защищает углеродистую сталь в течение >8000 ч в КСТ и более 2 лет экспозиции в ГЦКИ и МЦКИ.

– Для формирования гальванотермического покрытия с особо высоким уровнем защитной способности после нанесения металлических

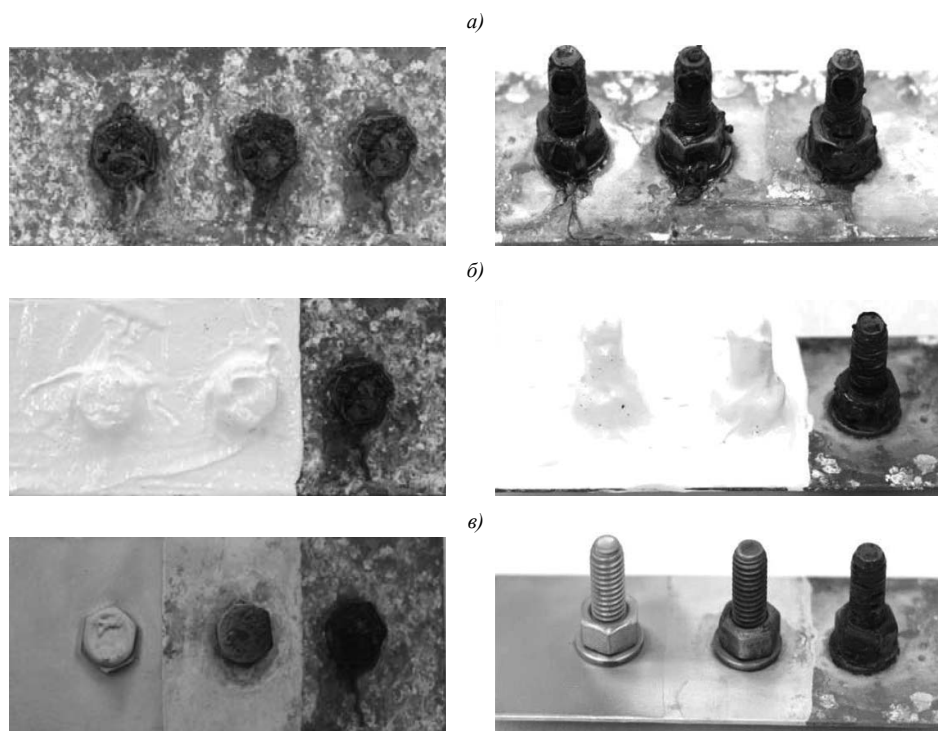


Рис. 10. Последовательность операций при ремонте деталей с применением композиционного покрытия: *а* – исходное состояние; *б* – на два болта слева нанесена паста для удаления ржавчины и подготовки поверхности; *в* – на первый слева болт нанесено композиционное покрытие, второй болт очищен от пасты, третий болт в исходном состоянии

слоев необходимо проводить термическую обработку при температуре ниже температуры плавления эвтектического сплава цинк-олово. Продолжительность термообработки зависит от толщины оловянных слоев.

– Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа гальванотермических покрытий диффузия цинка в оловянный слой, происходящая с образованием сплавов внедрения, сначала приводит к образованию сплава эвтектического состава, а потом к образованию на дефектах цинкового покрытия фазы сплава заэвтектического состава.

– Высокий уровень защитной способности гальванотермического покрытия достигается при термообработке, исключающей локальное «прорастание» фазы сплава олово-цинк заэвтектического состава вплоть до поверхности покрытия.

– Проведение обезводороживания стальной основы после нанесения первого слоя цинка позволяет применять гальванотермическое покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств.

– Неорганическое композиционное покрытие, разработанное во ФГУП «ВИАМ», обладает высокими защитными свойствами: такое покрытие защищает углеродистую сталь в течение >8000 ч в КСТ и более 3 лет экспозиции в ГЦКИ и МЦКИ.

– Лучшей водостойкостью обладают неорганические композиционные покрытия, полученные из связующих с мольным соотношением фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома 1,5:1. При этом отверждение композиционного покрытия должно продолжаться не менее 3 ч при 75–90°C и не менее 1 ч при 105°C.

– Шлифование поверхности неорганического композиционного покрытия приводит к значительному торможению коррозии стальной основы в случае однослойного покрытия и к практически полному прекращению коррозии стали в случае шлифования обоих слоев двухслойного композиционного покрытия.

– В процессе нанесения неорганического 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 ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II.

– Неорганическое композиционное покрытие является ремонтпригодным. Удаление с помощью разработанной пасты продуктов коррозии покрытия и стальной основы с последующим нанесением нового неорганического композиционного покрытия восстанавливает его защитную способность.

#### 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. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
4. 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.
5. 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.
  6. Фарбер В.М., Селиванова О.В., Арабей А.Б., Полухина О.Н., Маматназаров А.С. Влияние термической обработки на комплекс механических свойств сталей класса прочности К65 (X80) // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. №8 (710). С. 53–55.
  7. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Князькин С.А., Трифонова Е.А., Зырянов А.О. 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.
  8. Юршев В.И., Мукаддаров Р.И., Юршев И.В. Поверхностное упрочнение инструмента нанесением пиролитического карбидохромового покрытия // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. №2 (716). С. 48–52.
  9. 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.
  10. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Разработка ионноплазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. №12 (702). С. 16–21.
  11. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. В.Н. Кудрявцева. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с.
  12. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
  13. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1997–98 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. №2. С. 16–19.
  14. Таранцева К.Р., Николотов А.Д. Электроосаждение сплава олово-цинк из стабилизированного пирофосфатного электролита как альтернатива кадмиевому покрытию // Коррозия: материалы, защита. 2014. №3. С. 27–30.

15. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. О коррозионных свойствах композиционных покрытий цинк–углеродные нанотрубки // Коррозия: материалы, защита. 2014. №3. С. 31–34.
16. Жирнов А.Д., Каримова С.А., Овсянникова Л.В., Губенкова О.А. Новые защитные покрытия для стальных деталей вместо кадмиевых // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. №1. С. 21–24.
17. 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: 08.09.2016).
18. Corrosion resistant coating system and method: pat. 6613452 US; publ. 02.09.03.
19. Способ получения на стали двухслойных гальванических покрытия цинк-олово: пат. 5365230 Япония; заявл. 25.11.76; опубл.10.06.78.
20. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 53–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.
21. Никифоров А.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Термоиммерсионное покрытие цинк+олово контактное // Коррозия: материалы, защита. 2016. №8. С. 34–41.
22. ГОСТ 9.005–72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. Общие требования. М., 1972. 27 с.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3, кн. 2. С. 340–341.
24. 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.
25. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969. 536 с.
26. Inorganic coating and bonding composition: pat. 3248251 US; publ. 26.04.66.
27. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same: pat. 4564555 US; publ. 14.01.86.
28. Coating composition containing undissolved hexavalent chromium salt: pat. 4889558 US; publ. 26.12.89.
29. Coating compositions containing unreacted hexavalent chromium, a method of applying and an article: pat. 4975330 US; publ. 04.12.90.

30. Flake materials in coating compositions: pat. 5066540 US; publ. 19.11.91.
31. Phosphate bonding composition: pat. 5968240 US; publ. 19.10.99.
32. Environmentally friendly coating compositions, bonding solution, and coated parts: pat. 5652064 US; publ. 29.01.97.
33. Phosphate bonded aluminum coatings: pat. 6074464 US; publ. 13.11.00.
34. Способ нанесения защитных покрытий: пат. 1560621 Рос. Федерация; опубл. 30.04.90.
35. Способ нанесения защитного покрытия на детали: пат. 2036978 Рос. Федерация; опубл. 09.06.95.
36. Состав для нанесения защитного покрытия на детали, изготовленные из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 1773078 Рос. Федерация; опубл. 10.11.00.
37. Сычев М.М. Неорганические клеи. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1986. 152 с.
38. Состав для получения защитного покрытия на стальных деталях: пат. 2480534 Рос. Федерация; опубл. 27.04.13.
39. Способ нанесения защитного покрытия на стальные детали: пат. 2510716 Рос. Федерация; опубл. 10.04.14.
40. Виноградов С.С., Демин С.А. Термостойкое защитное неорганическое композиционное покрытие // Перспективные материалы. 2013. №12. С. 19–24.
41. 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.
42. 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.
43. Виноградов С.С., Балахонов С.В., Демин С.А., Кириллова О.Г. Влияние шлифования композиционного покрытия на его электрохимическое поведение в коррозионной среде // Коррозия: материалы, защита. 2016. №1. С. 39–47.