

УДК 621.357.74

Л.И. Закирова<sup>1</sup>, А.Б. Липтев<sup>1</sup>**СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ  
ДЛЯ ЗАМЕНЫ КАДМИЯ НА СТАЛЬНЫХ КРЕПЕЖНЫХ ДЕТАЛЯХ (обзор)****Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46

*Основным видом антикоррозионной защиты стальных деталей, эксплуатируемых во всеклиматических условиях по ГОСТ 15150–69, является кадмиевое покрытие, но кадмий и его соединения токсичны и экологически опасны.*

*В данной статье рассматриваются и сравниваются с кадмиевым покрытием несколько распространенных гальванических покрытий с композициями на основе цинка, а также многослойные покрытия – с точки зрения их характеристик: состава и микроструктуры, морфологии и пористости, коррозионной стойкости. Сделаны выводы о недостатках имеющихся технологий и перспективных направлениях исследований в данной области.*

**Ключевые слова:** *цинк-никелевое покрытие, цинк-кобальтовое покрытие, цинк-оловянное покрытие, кадмиевое покрытие, стальные крепежные детали, морфология покрытий, пористость, адгезия, микроструктура покрытий сплавами на основе цинка, коррозия.*

L.I. Zakirova<sup>1</sup>, A.B. Laptev<sup>1</sup>**PROPERTIES OF PROTECTIVE ELECTROPLATING COATINGS  
FOR REPLACEMENT OF CADMIUM ON STEEL FIXING PARTS (review)****Part 1. Morphology and corrosion resistance**

*The main type of anti-corrosion protection of steel parts operating in all-climatic conditions according to GOST 15150–69 is a cadmium coating, but cadmium and its compounds are toxic and environmentally dangerous.*

*This article compares and examines several common electroplating coatings with zinc-based compositions, as well as multilayer coatings in terms of their characteristics: composition and microstructure, morphology and porosity, and corrosion resistance. Conclusions are made about the drawbacks of existing technologies and promising research directions in this area.*

**Keywords:** *zinc-nickel coating, zinc-cobalt coating, zinc-tin coating, cadmium coating, steel fasteners, morphology of the coatings, porosity, adhesion, microstructure of zinc-based alloy coatings, corrosion.*

<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**

Для того чтобы оценить ресурс и надежность сложных технических систем, важно понимать, какое воздействие на материалы оказывают климатические факторы, такие как экстремально повышенная и пониженная температуры, интенсивность осадков и засушливое время года.

Разрушение материалов под воздействием климатических факторов приводит к авариям на транспорте и производстве, в жилищно-коммунальном хозяйстве [1].

Решение проблемы надежности и долговечности машин и механизмов, экономного расходования материалов, энергии и трудо-

вых ресурсов неразрывно связано с обеспечением эффективной защиты поверхностей деталей и конструкций от коррозии [2–6].

Основные проблемы, возникающие при эксплуатации стальных крепежных деталей в течение их срока службы, тесно связаны с коррозией типа атмосферной, гальванической и щелевой. Контакт разнородных материалов, например, при сборке высокопрочных стальных крепежных деталей и листов из алюминиевых сплавов, в присутствии проводящей среды или электролита повышает риск возникновения гальванической коррозии из-за огромной разницы электрохимических потенциалов этих материалов. Щелевая

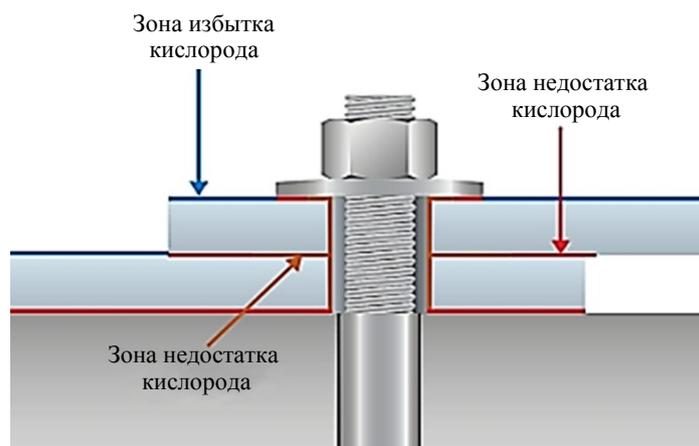


Рис. 1. Возможные участки образования щелевой коррозии на крепежных элементах

коррозия между двумя соединенными поверхностями обычно происходит в узком зазоре между крепежным элементом и скрепляемыми металлическими листами из-за разницы между концентрацией растворенного кислорода в общем электролите, внутри щели (недостаток кислорода) и снаружи щели (избыток кислорода) – рис. 1 [7]. Восстановление кислорода происходит на наружных участках, где концентрация кислорода больше и куда есть свободный доступ окружающего воздуха, а анодная реакция растворения металла происходит внутри щели, что приводит к локальному разрушению (например, образованию язв).

Для защиты крепежных деталей от коррозии и увеличения их срока службы применяются поверхностные покрытия, которые на стальных крепежных деталях (особенно на винтах) многофункциональны. Они должны совмещать коррозионную устойчивость с сопротивлением царапинам и иметь низкий коэффициент трения для облегчения их закручивания во время сборки элементов конструкции. Кроме того, ожидается, что как материал покрытия, так и процесс осаждения будут экологически чистыми и экономически эффективными. Наиболее распространенные защитные металлические покрытия на крепежных деталях – кадмий, цинк, а также цинковые сплавы и многослойные покрытия, которые обычно наносятся электрохимическим способом.

#### Применение кадмия и его токсическое действие

Основным видом покрытий, применяемым для защиты от коррозии стальных деталей в изделиях авиационной техники, является кадмиевое покрытие. Однако кадмий и его соединения чрезвычайно токсичны и экологически опасны. Кадмий – особо ядовитое ве-

щество 1 класса опасности: ПДК в воздухе рабочей зоны 0,05/0,01 мг/м<sup>3</sup> [8]. Кадмий является канцерогеном. Регламент №1907/2006 Европейского Парламента и Совета от 18.12.2006 относительно регистрации, оценки, разрешения и ограничения химикатов (REACH) ограничивает рынок кадмийсодержащих продуктов. Вследствие высокой токсичности соединений кадмия необходима его замена [9].

Многие годы в России велись работы по замене кадмиевого покрытия [10]. Однако 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.

Известно, что эффективную защиту от коррозии в атмосферных условиях обеспечивают покрытия анодного (по отношению к стали) типа. К таким покрытиям, помимо кадмиевых, относятся цинковые. Однако существенными недостатками цинковых покрытий являются их низкая коррозионная стойкость и непродолжительная защитная способность.

В качестве альтернативы кадмиевому покрытию могут быть применены покрытия сплавами на основе цинка (цинк-никель, цинк-олово, цинк-кобальт и др.), которые обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем покрытия чистым цинком.

#### Внешний вид, морфология и пористость покрытий сплавами

Гальванические покрытия, как правило, плотные и компактные. Морфология покрытий зависит от параметров процесса и способа нанесения. Состав раствора, плотность тока, перемешивание, кислотность раствора и температура влияют на скорость осаждения,

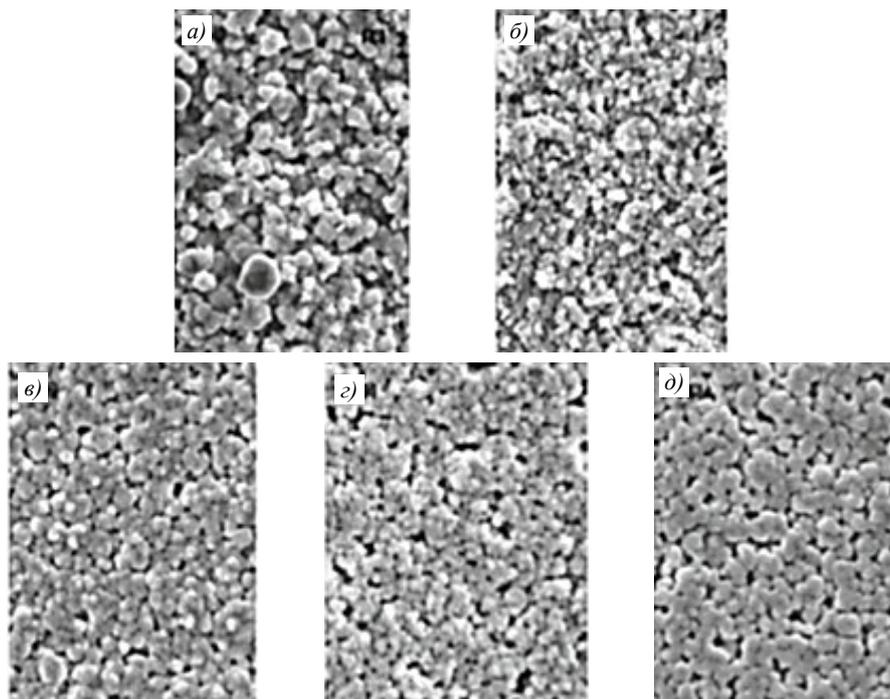


Рис. 2. Микроморфология покрытий из цинково-никелевых сплавов с различным содержанием никеля, % (по массе): 6,49 (а), 10,09 (б), 12,25 (в), 95,13 (г) и 15,08 (д)

а также на такие свойства покрытия, как однородность, пористость и твердость. Увеличение плотности тока приводит к увеличению скорости осаждения, однако, если скорость больше критического уровня для определенного раствора или температуры, будет получено губчатое и шероховатое покрытие.

На морфологию гальванических покрытий Zn–Ni влияет химический состав покрытия – при увеличении концентрации никеля структура становится мелкозернистой. Микроморфология

покрытий из цинково-никелевых сплавов с различным содержанием никеля представлена на рис. 2. При увеличении содержания никеля покрытие становится более светлым и равномерным и имеет мелкокристаллическую структуру.

Плотность тока при нанесении покрытия также оказывает большое влияние на морфологию поверхности покрытий. Изменение морфологии поверхности гальванических покрытий Zn–Ni с использованием различных плотностей тока показано на рис. 3.

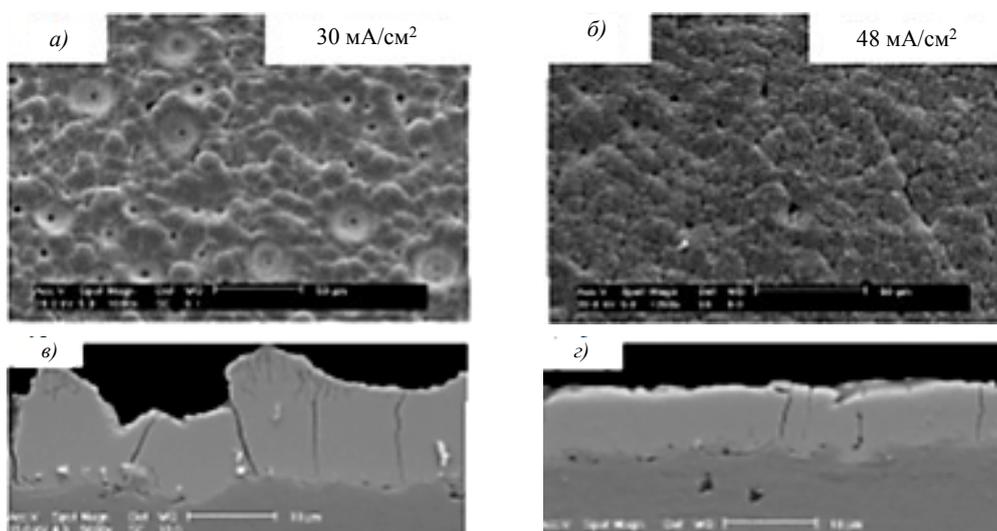


Рис. 3. Морфология поверхности (а, б) и поперечное сечение Zn–Ni покрытия (в, г), осажденного при плотности тока 30 (а, в) и 48 мА/см<sup>2</sup> (б, г) и пассивированного трехвалентным хромом [11]

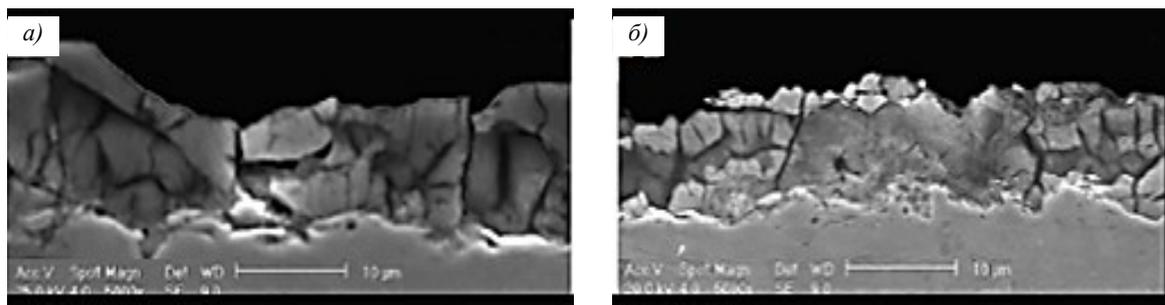


Рис. 4. Шлиф покрытия Zn–Ni, осажденного при плотности тока 30 (а) и 48  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (б) после термической обработки при температуре 200 °С в течение 24 ч

При увеличении плотности тока с 30 до 48  $\text{mA}/\text{cm}^2$  замечены очень мелкие поры (менее 1  $\mu\text{m}$ ) и некоторые сквозные микро-трещины в обоих покрытиях Zn–Ni. После термообработки покрытия при температуре 200 °С в течение 24 ч количество микро-трещин увеличилось. При более низкой плотности тока образуются более выраженные микро-трещины (рис. 4, а).

На улучшение морфологии поверхности и повышение концентрации никеля при осаждении покрытия влияют многие органические химические соединения: глицин, триэтиламин, полиаминовые соединения и глицерин. На состав сплава сильно влияет соотношение  $[\text{Zn}(\text{II})]/[\text{Ni}(\text{II})]$  в ванне. Содержание никеля в покрытии колеблется от 8 до 75% (по массе).

Обнаружено влияние температуры электролита при электроосаждении цинк-никелевого сплава – при ее повышении до

60 °С толщина цинк-никелевого покрытия увеличивается в наибольшей степени [12].

На морфологию гальванических покрытий Zn–Co также влияет химический состав покрытия. С увеличением содержания кобальта кристаллы сплава Zn–Co становятся меньше, а поверхность – более шероховатой. Исследование с помощью рентгеноструктурного анализа также выявило наличие больших круглых, сквозных пор диаметром до 200  $\mu\text{m}$  (рис. 5). На границе некоторых дефектов обнаружено обогащение кобальтом, в то время как внутри поры дефекта цинк или кобальт не осаждались. Круговая геометрическая форма дефектов позволяет предположить, что они могут быть вызваны образованием пузырьков водорода на поверхности катода.

В начале процесса осаждения доминируют процессы восстановления  $\text{Co}^{2+}$  и образования  $\text{H}_2$ . Это подтверждается эмиссионной спектроскопией тлеющего разряда и электронно-

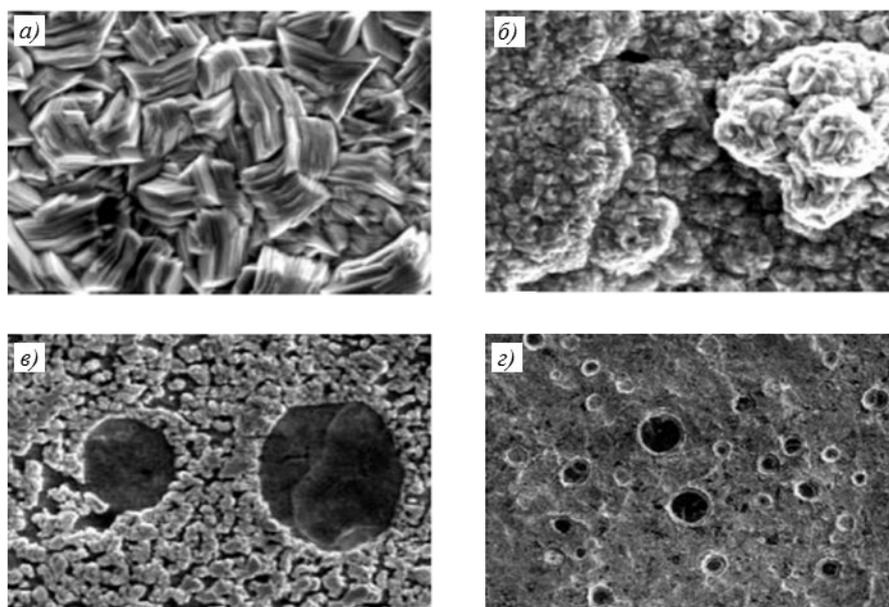


Рис. 5. Электронное изображение (а, б –  $\times 5000$ ) в режиме обратноотраженных электронов морфологии покрытий цинкового (а) и цинк-кобальтового сплава (б; 3,6% (по массе) Co), а также растровая электронная микроскопия (в, г –  $\times 2000$ ) круглых отверстий в покрытии цинк-кобальтового сплава

зондовым микроанализом, которые выявили наличие богатого кобальтом слоя на границе раздела «покрытие–подложка» в результате нанесения покрытия при высоком значении рН. Поскольку перенапряжение водорода на кобальте значительно меньше, чем на цинке, можно ожидать, что богатые кобальтом области будут способствовать зарождению пузырьков водорода. Кроме того, поскольку ионы цинка легче осаждаются на цинке, чем на железе или кобальте, эти дефекты после образования сохраняются, что приводит к экспериментально наблюдаемым отверстиям в покрытии.

Поскольку увеличение значения рН электролита приводит к значительному снижению движущей силы формирования  $H_2$ , в начальном процессе электроосаждения преобладает преимущественное осаждение кобальта.

Покрытия, нанесенные при более низком значении рН (рН=2), имеют более равномерное содержание кобальта по толщине покрытия.

Высокие значения рН, как правило, приводят к неоднородному распределению кобальта по толщине покрытия. Слои, содержащие кобальт, формируются вблизи стальной подложки, в то время как вблизи поверхности покрытия содержание кобальта соответствует содержанию, полученному при низких значениях рН [13].

Морфология Sn–Zn покрытия зависит от содержания цинка и олова в покрытии, от состава электролита и режима осаждения. Для нанесения этого покрытия в основном использовали цианидную гальваническую ванну, которая мало используется в промышленности [14]. В работе [15] исследовано электроосаждение покрытий Sn–Zn из слабощелочного сульфатно-пирофосфатного электролита. Основные компоненты в ванне – соли металлов: сульфат олова (95,5% (по массе)  $SnSO_4$ ) и сульфат цинка ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), а также калий пирофосфат (98% (по массе)  $K_4P_2O_7$ ) в качестве комплексообразователя. Исследования показали зависимость химического состава покрытий от состава электролита и плотности тока.

Увеличение плотности тока и содержания цинка в ванне повысило содержание цинка в осажденном слое Sn–Zn. Например, увеличение плотности тока с 1 до 5 А/дм<sup>2</sup>, а также химический состав ванны привели к увеличению на ~20% (по массе) цинка в покрытии. При той же плотности тока увеличение содержания олова с 30 до 65% (по массе) в электролите также приводит к увеличению содержания олова в покрытии (~35% (по массе)).

При всех исследованных плотностях тока электроосаждение при 40 °С (так же как и при 60 °С) привело к снижению содержания олова при увеличении плотности тока. Это, вероятно, связано с более высокой диссоциацией комплекса пирофосфата цинка по сравнению с комплексом пирофосфата олова.

Увеличение плотности тока привело к уменьшению эффективности катодного тока для всех изученных составов электролита.

Анализ с помощью растровой электронной микроскопии покрытия Sn–Zn показал плотную, мелкозернистую структуру. Увеличение содержания цинка привело к образованию шероховатой кристаллической структуры (рис. 6).

Покрытие Sn–Zn исследовано с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Совокупное изображение всех элементов показывает многочисленные оловянные гранулы, расположенные на цинке – видимо во время электроосаждения сначала осаждался цинк на сталь, что вызвано нерегулярным механизмом соосаждения олова и цинка.

#### Адгезия и однородность толщины

Гальванические покрытия обычно имеют отличную адгезию к подложке и равномерную толщину. Однако при исследовании гальванических покрытий Cd и Zn–Ni на автомобильных крепежных деталях наблюдалось изменение толщины покрытия на всей поверхности деталей. Разница в толщине может быть обусловлена наличием различных потенциалов напряжения вдоль длины крепежных деталей в процессе нанесения гальванических покрытий. Хотя однородность по составу и толщине не наблюдалась, покрытия имели хорошую адгезию к подложкам [12].

В исследовании [13] подробно изучено влияние содержания кобальта на свойства сплава Zn–Co. Показано, что цинк-кобальтовые покрытия имеют более низкий уровень адгезии по сравнению с цинковыми покрытиями.

Исследования [16] свойств сплава состава (48–52)% (по массе) Sn–Zn, нанесенного из малотоксичного электролита, содержащего молочную кислоту, показали высокую прочность сцепления этого покрытия с поверхностью основного металла изделия.

Морфология, микроструктура, адгезия и однородность толщины покрытий в значительной степени зависят от параметров процесса и впоследствии влияют на характеристики покрытий.

#### Коррозионная стойкость

Цинковые и кадмиевые покрытия наиболее распространены для предотвращения кор-

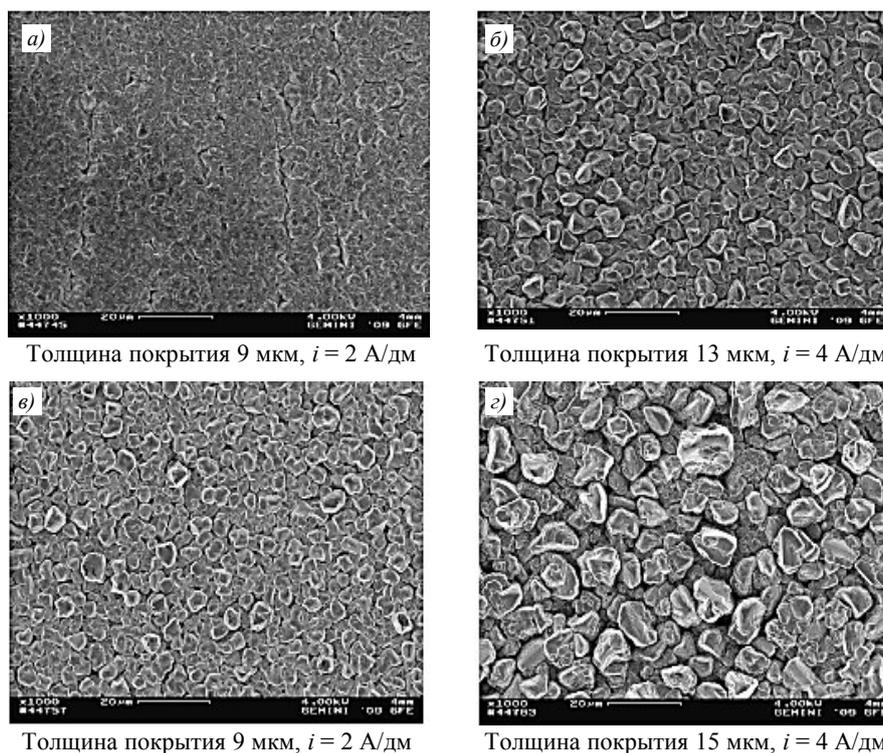


Рис. 6. Растровая электронная микроскопия ( $\times 1000$ ) покрытий Sn–Zn, полученных при разной плотности тока ( $i$ ) из электролита с 0,05 моль/л Sn; 0,1 (а, б) и 0,2 моль/л (в, г) Zn; 0,375 (а, б) и 0,625 моль/л (в, г)  $K_4P_2O_7$ ; 1 г/л желатина при температуре электролита 60 °С, pH=9,3 и продолжительности процесса нанесения 20 мин

розии крепежных деталей из низколегированных сталей, поскольку они имеют более отрицательный потенциал и являются анодом по отношению к железу. Покрытие металлом, имеющим более отрицательный по водородной шкале потенциал (анодное), обеспечивает длительную защиту стали даже при наличии дефектов в покрытии. Однако из-за высокой токсичности кадмиевого покрытия с 1980-х гг. его использование было запрещено [12].

Цинковые покрытия наиболее применимы в сельской, городской, промышленной и морской атмосферной среде. Срок службы цинковых покрытий прямо пропорционален их толщине. Для увеличения срока службы крепежных деталей, а также для повышения экономической эффективности их эксплуатации нанесение анодных покрытий обычно завершается финишным конверсионным покрытием, содержащим шестивалентный или трехвалентный хром [17]. Из-за неблагоприятного воздействия шестивалентного хрома его использование прекращено, особенно в США и Европе. В результате для достижения одинакового уровня коррозионной стойкости, которую обеспечивал шестивалентный хром, на пассивированную поверхность без шестивалентного хрома

может быть нанесен дополнительный герметичный верхний слой [12].

Защита цинка от коррозии зависит не только от толщины покрытия, но и от его состава и микроструктуры. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий, их легируют другими элементами.

Исследования композиций Zn–Fe, Zn–Ni, Zn–Co и Sn–Zn показали, что такие покрытия имеют более высокую противокоррозионную защиту, чем нелегированное цинковое покрытие, поскольку они сохраняют анодный характер защиты и при воздействии коррозионной среды корродируют медленнее цинка [18]. В таблице [19] приведены скорости коррозии некоторых гальванических покрытий из цинковых сплавов (с желтой хроматной пассивацией) при испытании распылением нейтрального солевого раствора.

Из данных таблицы видно, что покрытие цинком, легированное Fe, оказалось менее коррозионностойким, чем покрытия, легированные Ni и Co.

Цинк-никелевые покрытия показали лучшую коррозионную стойкость среди изученных покрытий из-за наличия доминирующих базисных плоскостей с более высокой плотностью упаковки.

**Время обнаружения первых очагов коррозии стали  
под гальваническим покрытием в камере солевого тумана**

Вид покрытия* (содержание – % (по массе))	Время появления стальной ржавчины, ч
Zn	200–250
Zn–Fe (1 Fe)	350
Zn–Co (0,8 Co)	500
Zn–Ni (8 Ni)	1000
Sn–Zn (70 Sn)	1000

\* Толщина покрытий 8 мкм с радужно-желтой хроматной пассивацией.

Уникальные химический и фазовый составы способствовали высокой коррозионной стойкости цинк-никелевых покрытий – например, покрытие с 19% (атомн.) Ni и интерметаллическая фаза  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> показали лучшие коррозионностойкие характеристики среди изученных покрытий Zn–Ni [12].

Исследована коррозионная стойкость покрытий с высоким содержанием Co: в Zn–Co – до 32% (по массе) Co, в Zn–Co–Fe – до 40% (по массе) Co и 1% (по массе) Fe на стали высокой прочности, широко используемой для крепежа. Исследования показали, что Zn–Co–Fe покрытия с содержанием более 30% (по массе) Co имеют более высокую защитную способность, чем цинковые покрытия и покрытия Zn–Co–Fe с низким содержанием Co (<7% (по массе)). Коррозионные испытания покрытий Zn–Co–Fe, содержащих 34–40% (по массе) Co, проведены с погружением в 3,5%-ный раствор NaCl. Из-за более высокого содержания Co эти покрытия становятся более благородными, чем сталь, поэтому теряют свое анодное защитное свойство [12].

Крепежные детали с гальваническими покрытиями Sn–Zn с 50–90% (по массе) Sn показали улучшенную коррозионную стойкость и стабильность покрытия при более высоких температурах [20]. Гальваническое покрытие состава 80Sn–20Zn в % (по массе) из нецианидной щелочной ванны показало лучшую коррозионную стойкость, чем покрытия Cd и 78Zn–12Ni в % (по массе) [21]. Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии показали, что прошла селективная коррозия, при которой цинк полностью растворялся в процессе коррозии и после коррозионного испытания осталось олово.

Гальванические покрытия из сплава Zn–Sn также показали хорошую коррозионную устойчивость по сравнению с цинковым покрытием – с пятикратным увеличением времени экспозиции в солевом тумане – с 300 до 1500 ч [22].

Для дальнейшего повышения коррозионной стойкости крепежных изделий в наиболее агрессивных коррозионных средах разработаны многослойные покрытия, которые образуются последовательным нанесением сплавов на основе Ni и Zn, а также Zn с последующим нанесением покрытий из Cu, Ni и Cr. Коррозионная защита таких многослойных покрытий сопоставима с покрытиями, имеющими в качестве промежуточного слоя кадмий [23].

В научно-технической литературе имеются сведения о способе повышения стойкости к коррозии и продолжительности действия защиты металла цинковым покрытием, модифицированным введением подслоев других металлов – например, никеля или олова перед цинкованием. Предполагается, что последующая термодиффузионная обработка позволит сформировать пористый межфазный слой для повышения адгезии и взаимодиффузии элементов между слоями, повышения сплошности, эквипотенциальности, а соответственно, и противокоррозионной способности покрытия [24]. Авторами статьи высказано предположение и подтверждено экспериментально, что подобное многослойное металлическое покрытие лучше обеспечивает защиту стали не только от коррозии – растворения металла, но и от наводороживания поверхностных слоев за счет снижения катодной реакции молизации водорода. Предложенная технология включает нанесение покрытия, состоящего из двух слоев – первого (грунтового) слоя из металла, наиболее близкого по своей электрохимической природе к железу (например, никеля), а второго – комбинационного из никеля и металла (>50% (по массе)), электрохимически более электроотрицательного по водородной шкале металлов (например, цинка). После нанесения двух слоев покрытия технология предусматривает длительную (более 4 ч) термообработку в инертной атмосфере при температуре ~500 °C,

в процессе которой за счет взаимодиффузии слоев образуется межфазный слой, покрытие уплотняется и обладает высокой защитной способностью [25].

Авторами патента [26] предложен способ противокоррозионной защиты стальных листов методом гальванического нанесения слоев цинка, а затем олова. Далее для снижения пористости покрытия его обрабатывают хромистыми солями натрия и проводят кратковременную термическую обработку (до 10 с) при температуре выше температуры плавления олова (300–400 °С).

В патенте [27] описана технология создания защитного покрытия Zn–Sn на стальных деталях гальванотермическим методом. В соответствии с технологией, на цинковое покрытие, выполненное гальваническим методом, наносится оловянное покрытие, выполненное иммерсионным методом, после чего выполняется двухступенчатая термообработка: при температуре 140–160 °С в течение 4 ч, а затем при 180–200 °С в течение >2 ч, в результате чего олово заполняет всю поверхность слоя цинка и увеличивается защитная способность покрытия.

Тем не менее более экологичные покрытия Zn–Sn, нанесенные по предложенным технологиям, имеют более низкую защитную способность, чем кадмиевое металлическое покрытие.

Помимо вклада легирующих элементов (Ni, Co, Sn и др.) цинковых сплавов в увеличение защитной способности, морфология покрытия также влияет на его жизнеспособность. Для лучшей защиты желательно, чтобы покрытия были плотные, однородные и гладкие, поскольку шероховатая поверхность [12] может привести к электрохимической гетерогенности и вызвать локализованную коррозию на различных участках детали. В исследованиях показано, что гальваническое покрытие Zn–Ni с микропорами приводит к повышению диффузии агрессивной среды и в дальнейшем к высокой скорости коррозии цинка. Однако продукты коррозии фактически обеспечивают дополнительную защиту нижележащего покрытия. В результате покрытия Zn–Ni оказались более коррозионноустойчивыми по сравнению с покрытиями на основе Zn, Cd и Cd–Ti.

Таким образом, Zn является наиболее распространенным металлом, который наносится на крепежные детали в основном из-за его анодного характера защиты сталей. Легирование другими элементами, такими как Ni, Co, Fe, Sn и Al, эффективно повышает коррозионную стойкость покрытия на основе Zn.

Коррозионностойкие характеристики покрытий на основе Zn зависят не только от

толщины покрытия, но и от морфологии и микроструктуры покрытий. Окончательный верхний слой – конверсионное покрытие, которое обычно наносится на крепежные изделия, обеспечивает более длительную защиту от коррозии.

Таким образом, из научно-технических литературных источников становится понятно, что наиболее перспективным противокоррозионным покрытием без содержания кадмия может быть покрытие на основе цинка с добавлением легирующих добавок или слоев никеля, кобальта, олова и железа.

### Недостатки существующих аналогов кадмиевого покрытия

Противокоррозионная защита легированного цинкового покрытия не уступает кадмиевому, однако технологически это трудноосуществимо, так как требует точного поддержания требуемой концентрации легирующего компонента в наносимом покрытии.

Кроме необходимости поддержания концентраций компонентов в растворах гальванических ванн, необходимо отметить еще одно технологическое препятствие – электрохимическое замещение легирующих компонентов на цинковых анодах, что приводит к необходимости частых корректировок электролитов.

Недостатками двухслойного никель-цинкового покрытия являются незначительная взаимодиффузия никеля и цинка, недостаточная толщина межфазного слоя, что из-за пористости приводит к местному разрушению покрытия и интенсивной локальной коррозии цинкового слоя покрытия и в итоге к разрушению основы – углеродистой стали.

Последовательное нанесение двухслойного покрытия на основе цинка, а затем олова осуществимо исключительно на протяженных листовых деталях и не может быть реализовано на деталях со сложным рельефом – например, на крепежных деталях. Но даже на гладких габаритных изделиях покрытие имеет более низкую защитную способность вследствие образования недостаточно прочного диффузионного слоя из-за малого времени термообработки (0,5–10 с) [28].

Защитная способность комбинированного покрытия Zn–Sn уступает защитной способности кадмиевого покрытия, что связано с получаемой нерегулируемой и недостаточной толщиной оловянного слоя (менее 1 мкм), получаемого иммерсионным методом. В начальный период эксплуатации покрытие эффективнее защищает от коррозии, чем кадмиевое, но только до пробоя слоя олова, после чего начинается интенсивная локальная коррозия основы.

### Заклучения

Для замены токсичного кадмия необходимо покрытие, которое сочетает низкую токсичность, высокую защитную способность и адгезию к поверхности защищаемой детали. По результатам исследований [23–27] в качестве

такого покрытия может быть выбрано покрытие с послойным нанесением цинка и олова с последующей термической обработкой, которая приводит к взаимодиффузии слоев и образованию слоев цинка, легированных оловом, и слоев олова, легированных цинком.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Ерасов В.С., Панин С.В., Курс М.Г., Гладких А.В., Автаев В.В., Сорокина Н.И., Лукьянчев Д.А. Исследование совместного влияния механических нагрузок и климатических факторов на свойства материалов в составе крупногабаритной конструкции экспериментального отсека крыла после 4 лет испытаний // Сб. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате». М.: ВИАМ, 2016. С. 6.
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. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2013. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.03.2020).
5. Проскуркин Е.В., Сухомлин Д.А. Анализ цинковых покрытий на основе их структурных и электрохимических свойств // Коррозия: материалы, защита. 2013. №10. С. 30–38.
6. Роос О. Тонкие органические покрытия BRUGAL® – эффективная и экономичная альтернатива традиционным методам защиты сталей от коррозии // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. №7. С. 45–47.
7. Forms of corrosion: Recognition and prevention // Corrosion – Understanding the Basics / ed. J.R. Davis. Ohio: ASM International, 2000. P. 99–192.
8. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: ГН 2.2.5.3532-18; утв. Постановлением Глав. гос. санитар. врача Рос. Федерации от 13 февраля 2018 года №25; ввод. в действие с 04.05.2018 // Официальный интернет-портал правовой информации. 2018. URL: <http://www.pravo.gov.ru> (дата обращения: 16.03.2020).
9. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. В.Н. Кудряцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с.
10. 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.
11. Lotfia N., Aliofkhaezraeia M., Rahmanib H., Barati Darbanda Gh. Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. Vol. 54. No. 6. P. 1102–1140.
12. 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.
13. Mahieu J., De Wit K., De Boeck A., De Cooman B.C. The Properties of Electrodeposited Zn–Co Coatings // Journal of Materials Engineering and Performance. 1999. Vol. 8. P. 561–570.
14. Ashiru O.A., Shirokoff J. Electrodeposition and characterisation of tin-zinc alloy coatings // Applied Surface Science. 1996. Vol. 103. P. 159–169.
15. Stopić M.D., Friedrich B.G. Electrodeposition, characterization and corrosion investigations of galvanic tin-zinc layers from pyrophosphate baths // Military Technical Courier. 2016. Vol. 64. No. 3. P. 649–669.
16. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Киреев А.Ю. Свойства электролитических покрытий сплавом олово-цинк для гетероструктур изделий приборостроения // Технические науки. Машиностроение и машиноведение. 2009. №2 (10). С. 201–208.
17. ASTM F1941. Standard specification for electrodeposited coatings on mechanical fasteners, inch and metric. ASTM International, 2016. 14 p.

18. Zaki N. Zinc alloy plating // ASM Handbook. Ohio: ASM International, 1994. Vol. 5: Surface Engineering / eds. C.M. Cotell, J.A. Sprague, Jr.F.A. Smidt. P. 264–265.
19. Hegde A.C., Venkatakrishna K., Eliaz N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205 (7). P. 2031–2041.
20. Vehicle body component with a tin/zinc coating: pat. US6308544B1; filed 22.01.99; publ. 30.10.01.
21. Dubent S., Mertens M.L.A.D., Saurat M. Electrodeposition, characterization and corrosion behaviour of Tin–20 wt.% zinc coatings electroplated from a non-cyanide alkaline bath // Materials Chemistry and Physics. 2010. Vol. 120 (2–3). P. 371–380.
22. Mechanical plating with tin-cadmium alloy // Anti-Corrosion Methods and Materials. 1978. Vol. 25 (3). P. 8–9.
23. Multi-layer corrosion resistant coating for fasteners and method of making: pat. US5275892A; filed 27.03.92; publ. 04.01.94.
24. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. Замена кадмия. Этап 2 – заключительный. Гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.
25. Corrosion resistant coating system and method: pat. US6613452B2; filed 18.07.02; publ. 02.09.03.
26. Process for producing a thin tin and zinc plated steel sheet: pat. CA1211407A; filed 23.09.82; publ. 16.09.86.
27. Способ нанесения комбинированного защитного покрытия на стальные детали: пат. 2427671 Рос. Федерация; заявл. 18.08.10; опубл. 27.08.11.
28. Способ получения защитного покрытия: пат. 2606364 Рос. Федерация; заявл. 15.10.15; опубл. 10.01.17.