

УДК 621.357.74

С.С. Виноградов<sup>1</sup>, А.А. Никифоров<sup>1</sup>, Л.И. Закирова<sup>1</sup>

### ЗАМЕНА КАДМИЯ. ЭТАП 2 – ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ. ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ «ЦИНК–ОЛОВО» – РЕАЛЬНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА КАДМИЕВОМУ ПОКРЫТИЮ

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66

*Во ФГУП «ВИАМ» разработано и запатентовано гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово», которое обладает высокой защитной способностью: с надрезом до стальной основы – более 6000 ч в камере солевого тумана, что соответствует защитной способности кадмиевого покрытия. Формирование покрытия заключается в последовательном электрохимическом нанесении слоев цинка и олова и термической обработке при температуре не более 200°C и такой продолжительности, при которой не происходит «прораствания» заэвтектического сплава олово–цинк сквозь оловянные слои.*

**Ключевые слова:** гальванотермическое и кадмиевое покрытия, послойное нанесение, термическая обработка, сплав олово–цинк, защитная способность, электрохимические исследования, адгезия, механические свойства углеродистых сталей.

S.S. Vinogradov<sup>1</sup>, A.A. Nikiforov<sup>1</sup>, L.I. Zakirova<sup>1</sup>

### CADMIUM REPLACEMENT. STAGE 2 – FINAL. GALVANIC THERMAL COATING OF ZINC–TIN SYSTEM – REAL ALTERNATIVE TO CADMIUM PLATING

*In VIAM the galvanic thermal coating of zinc–tin system possessing high protective ability has been developed and patented: with cut to steel basis for more than 6000 h in the salt spray chamber, this corresponds to protective ability of cadmium coating. Forming of galvanic thermal coating of the zinc–tin system is as follows: consecutive electrochemical plating of zinc and tin layers, thermal processing at temperature not higher than 200°C and such duration at which there is no «germination» of hypereutectic tin–zinc alloy through tin layers.*

**Keywords:** galvanic thermal coating, cadmium plating, level-by-level plating, thermal processing, alloy tin–zinc, protective ability, electrochemical researches, adhesion, mechanical properties of carbon steels.

<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

Защита от коррозионных разрушений конструкций различного назначения является приоритетной задачей, которая требует разработки новых коррозионностойких материалов и средств защиты [1–3].

Морская вода – одна из агрессивных и наиболее распространенных коррозионных сред. Развитие авиации, транспортного и промышленного флота, освоение глубин океана и прибрежного шельфа, опреснение морской воды, строительство прибрежных электростанций, портов и других объектов требуют надежной противокоррозионной защиты. Наиболее широкое применение для защиты стальных изделий от коррозии в морских условиях, а также в условиях тропического климата нашло кадмиевое покрытие, на которое приходится ~40% всего производства кадмия. Кроме того, кадмий обладает такими уникальными свойствами, как высокая эластичность и способность к пайке после длительного хранения.

Однако кадмий и его соединения чрезвычайно токсичны и экологически опасны. Кадмий – особо ядовитое вещество 1 класса опасности: ПДК в воздухе рабочей зоны 0,05/0,01 мг/м<sup>3</sup> [4]. Особенно опасны пары CdO – вдыхание за 1 мин воздуха с содержанием 2,5 г/м<sup>3</sup> оксида кадмия является смертельным. Смертельная доза для человека 150 мг на кг массы через 1,5 ч после поступления в организм. Кадмий – кумулятивный яд – способен накапливаться в организме, особенно сильно в печени, почках, поджелудочной и щитовидной железах. Кадмий легко накапливается в быстроразмножающихся клетках (например, в опухолевых или половых) и является канцерогеном. В опытах на хомьях доказано тератогенное и мутагенное действие кадмия на организм [5]. Регламент №1907/2006 Европейского Парламента и Совета от 18.12.2006 г. относительно регистрации, оценки, разрешения и ограничения химикатов (REACH) ограничивает рынок кадмийсодержащих товаров.

В качестве альтернативы кадмиевому покрытию в конце XX в. предлагались покрытия сплавами на основе цинка (цинк-никель, цинк-олово, цинк-марганец, цинк-кобальт, цинк-молибден, цинк-вольфрам, цинк-ванадий и др.), которые обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем покрытия чистым цинком [6–9]. Однако разработанные гальванические сплавы и технологии их нанесения в подавляющем большинстве случаев остались в виде лабораторного варианта и не были внедрены в промышленность. Это объясняется тем, что помимо недостаточной по сравнению с кадмием защитной способностью в среде хлоридов – особенно при наличии в покрытии сквозных (до стальной основы) пор, царапин, сколов и т. п. дефектов – технология нанесения сплавов требует повышенной культуры производства.

В научно-технической литературе имеются сведения о возможности повышения коррозионной стойкости и продолжительности действия защитной способности цинковых покрытий модификацией их введением перед цинкованием подслоев других металлов – например, никеля или олова. Предполагается, что последующая термодиффузионная обработка позволит сформировать диффузионный межфазный слой для повышения адгезии между слоями и улучшения защитных свойств покрытия в целом. Так, в патенте США №6613452 [10] предложено многослойное покрытие, обеспечивающее защиту металла основы (например, стали) от коррозии и водородного охрупчивания. Покрытие состоит из двух слоев: первый (например, 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.

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны и запатентованы способы нанесения термоиммерсионного [11] и модифицированного [12] цинкового покрытий. По первому способу на цинковое покрытие наносят иммерсионный слой олова, после чего проводят термическую обработку для диффузионного легирования цинка оловом. По второму способу на стальные детали наносят цинковое покрытие, легированное небольшим количеством олова, после чего проводят фосфатирование в фосфатирующем растворе повышенной концентрации. Как термоиммерсионное, так и модифицированное покрытие в качестве защиты сталей от коррозии не могут заменить кадмиевое покрытие. Проведенные сравнительные испытания [13] показали, что модифицированное покрытие по защитной способности превышает термоиммерсионное покрытие, но оба они по защитной способности значительно уступают кадмиевому покрытию. Кроме того, модифицированное цинковое покрытие снижает со-

противление усталости высокопрочной стали 30ХГСН2А в значительно большей степени, чем термоиммерсионное и кадмиевое покрытие.

В течение последних пяти лет во ФГУП «ВИАМ» разработана новая концепция создания защитного покрытия, альтернативного кадмиевому [14, 15]. Суть этой концепции состоит в создании слоистого покрытия, в котором чередуются цинковые и оловянные слои, начиная с цинка от стальной основы. Для уменьшения скачка потенциалов между цинком и оловом и, следовательно, исключения причины контактной коррозии цинковых слоев проводят термообработку, при которой происходит взаимная диффузия цинка и олова, и границы между металлами размываются. Покрытие системы «цинк-олово», названное гальванотермическим, приобретает двойственную природу: покрытие защищает сталь электрохимически благодаря цинку, в то же время обладает высокой коррозионной стойкостью благодаря олову.

В данной работе представлены частично описанные в работах [15–17] результаты исследований влияния технологических параметров формирования гальванотермического покрытия системы «цинк-олово» на его структуру и свойства, проведенных во ФГУП «ВИАМ» за последние пять лет.

### Материалы и методы

Для выполнения данной работы использованы образцы из стали 30ХГСА с пределом прочности  $\sigma_b=1450\pm 50$  МПа и стали 30ХГСН2А с пределом прочности  $\sigma_b=1800\pm 50$  МПа. Для снятия растягивающих напряжений, создающихся при шлифовании высокопрочных сталей, все детали из высокопрочных сталей после окончательной механической обработки подвергают отпуску при температуре 200–230°C в течение 2–3 ч и пескоструйной обработке до выведения следов предыдущей механической обработки. Для приготовления электролитов использовали химикаты квалификации – «химически чистый». Термообработку образцов с покрытием проводили в воздушной среде до 300°C в сушильном шкафу FD 115 Binder. Прочность сцепления покрытий проверяли методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 9.302–88.

Защитную способность покрытий определяли методом ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) по ГОСТ 9.308–85 при температуре 35±2°C и относительной влажности 95% при непрерывном распылении нейтрального 5%-ного водного раствора хлористого натрия.

Микроструктуру покрытий изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-840 в режиме обратноотраженных электронов (СОМО). Металлографический анализ нетравленных шлифов проводили на оптическом микроскопе DM IRM фирмы Leica при увеличении ×1000. Планарную съемку поверхности покрытия и

шлифов проводили на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) Olympus LEXT OLS 4100.

Электрохимические исследования проводили с помощью гальваностата-потенциостата Solartron SI 1287. Измерения осуществляли трехэлектродным методом в электрохимической ячейке с раствором NaCl. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец, противоэлектродом служила платиновая сетка; хлорсеребряный электрод являлся электродом сравнения.

Фотографии образцов до и после всех испытаний выполнены при помощи камеры Canon EOS 600D с объективом EFS 60 mm f/2.8 MacroUSM.

### Результаты и обсуждение

Разработанное гальванотермическое покрытие состоит из трех или четырех слоев толщиной по несколько микрометров последовательно нанесенных цинка и олова. В условиях влажной атмосферы слои цинка являются анодами по отношению к стали и олову, а оловянные слои – катодами по отношению к цинковым слоям: 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, углеродистой стали  $-0,40$  В, олова  $-0,25$  В [18]. Из-за пористости каждого слоя вследствие скачков электродных потенциалов контактирующих металлов возникает контактная коррозия – слои цинка усиленно растворяются. Скорость коррозии всего покрытия будет больше скорости коррозии цинкового покрытия. Следовательно, покрытие, состоящее из слоев цинка и олова, не может служить альтернативой не только кадмиевому покрытию, но и цинковому. Для исключения контактной коррозии предложено проводить термическую обработку покрытия, при которой происходит взаимная диффузия цинка и олова. Это приведет к размыванию резкой границы между слоями цинка и олова, а также снизит разницу между электродными потенциалами этих слоев.

Режимы термообработки существенным образом определяют коррозионные свойства гальванотермического покрытия. Из данных на рис. 1 видно, что система «олово–цинк» относится к эвтектическому типу без образования промежуточных фаз. Растворимость олова в цинке составляет  $\sim 0,06\%$  (атомн.) – при  $400^\circ\text{C}$ ,  $\sim (0,06-0,1)\%$  (атомн.) – при  $200^\circ\text{C}$ ; растворимость цинка в олове составляет  $0,36\%$  (атомн.) – при  $25^\circ\text{C}$ ,  $>1,1\%$  (атомн.) – при  $156^\circ\text{C}$ ,  $0,582\%$  (атомн.) – при  $199^\circ\text{C}$ . Эвтектика образуется при температуре  $198,5^\circ\text{C}$  и концентрации  $85,1\%$  (атомн.) олова [19].

Практически полное отсутствие взаимной растворимости олова и цинка, а также слабые межатомные связи и повышенная концентрация межатомных связей в электроосажденных цинке и

олове приводят при взаимной диффузии олова и цинка к образованию сплавов внедрения [20].

Из анализа диаграммы состояния «олово–цинк» можно сделать следующие выводы. Во-первых, при термической обработке слоистого покрытия за счет диффузии цинка в олово до  $0,36\%$  (атомн.) образуется сплав типа твердого раствора цинка в олове; при дальнейшем увеличении количества цинка в оловянном слое образуется сплав внедрения доэвтектического состава; при достижении концентрации цинка  $\sim 15\%$  (атомн.) образуется эвтектика; последующее увеличение концентрации цинка в оловянном слое приводит к образованию сплава внедрения заэвтектического состава; при достижении концентрации цинка  $99,9\%$  (атомн.) образуется сплав типа твердого раствора олова в цинке. Во-вторых, термическую обработку слоистого покрытия необходимо вести при температуре менее температуры плавления эвтектики, т. е.  $<198,5^\circ\text{C}$ . В противном случае образующаяся эвтектика плавится, перемешивая все слои, что негативно сказывается на защитных свойствах покрытия.

На рис. 2, а показана микроструктура, а в табл. 1 приведен химический состав слоистого покрытия после его термической обработки при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. На шлифе видны отдельные конгломераты фазы заэвтектического состава с большим содержанием цинка (темные области на рис. 2, а), неравномерно распределенные внутри сплава доэвтектического состава (светлая область на рис. 2, а). При визуальном осмотре образцов из стали 30ХГСА размером  $100 \times 50$  мм на поверхности покрытия наблюдаются каплеобразные наплывы размером  $\sim 1$  мм (рис. 2, б).

Как видно из результатов микрорентгеноспектрального анализа гальванотермического покрытия, представленного на рис. 2 и в табл. 1, заэвтектический сплав (2) существенно обогащен цинком, что определяет меньшую коррозионную стойкость данной фазы по сравнению с коррозионной

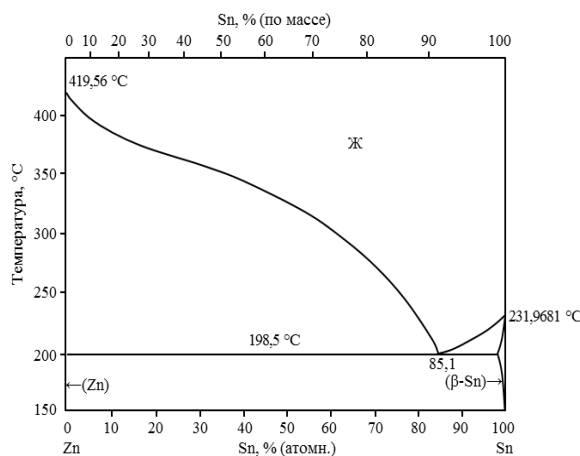


Рис. 1. Диаграмма состояния «олово–цинк» [19]

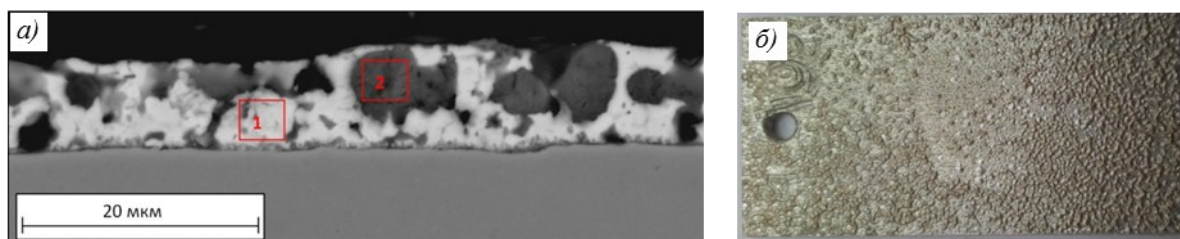


Рис. 2. Микроструктура (а) и внешний вид (б) гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке при температуре 200°С в течение 6 ч

Таблица 1

**Химический состав гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке при температуре 200°С в течение 6 ч**

Место анализа (рис. 2, а)	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.

стойкостью сплава доэвтектического состава (1). Контакт этих двух фаз в коррозионной среде вызывает усиленную коррозию заэвтектического сплава. В этом месте покрытие очень быстро растворяется, сталь оголяется и под действием коррозионной среды начинает подвергаться коррозии. На рис. 3 представлен внешний вид образцов из стали 30ХГСА размером 100×50 мм с гальванотермическим покрытием, сформированным в процессе термообработки при 200°С в течение 2 ч, после 400 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ. На поверхности покрытия видны области с коррозионными продуктами стали.

Из вышеприведенных результатов коррозионных испытаний можно сделать еще один вывод: в процессе термической обработки слоистого покрытия нельзя допускать образования отдельной фазы заэвтектического состава, резко снижающей защитную способность гальванотермического покрытия.

Для подтверждения этого вывода сформированы четырехслойные гальванотермические покрытия с различной продолжительностью термообработки при температуре 185°С. На рис. 4 представлено распределение компонентов четырехслойного покрытия после термической обработки при температуре 185°С в течение 2; 6 и 24 ч. При термической обработке происходит главным образом диффузия цинка в олово, и чем дольше происходит термообработка, тем в большей степени происходит обогащение цинком слоев олова. С увеличением продолжительности термической обработки граница раздела между слоями покрытия становится более извилистой и размытой за счет формирования новой фазы, содержащей сплав олова и цинка (рис. 4, а). Новая фаза образуется на границе раздела слоев олова и цинка неравномерно (рис. 4, б), а локализуется на дефектах гальванических покрытий, в данном случае – главным образом на дефектах поверхности цинко-



Рис. 3. Внешний вид гальванотермического покрытия, сформированного при термообработке при 200°С в течение 2 ч, после 400 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

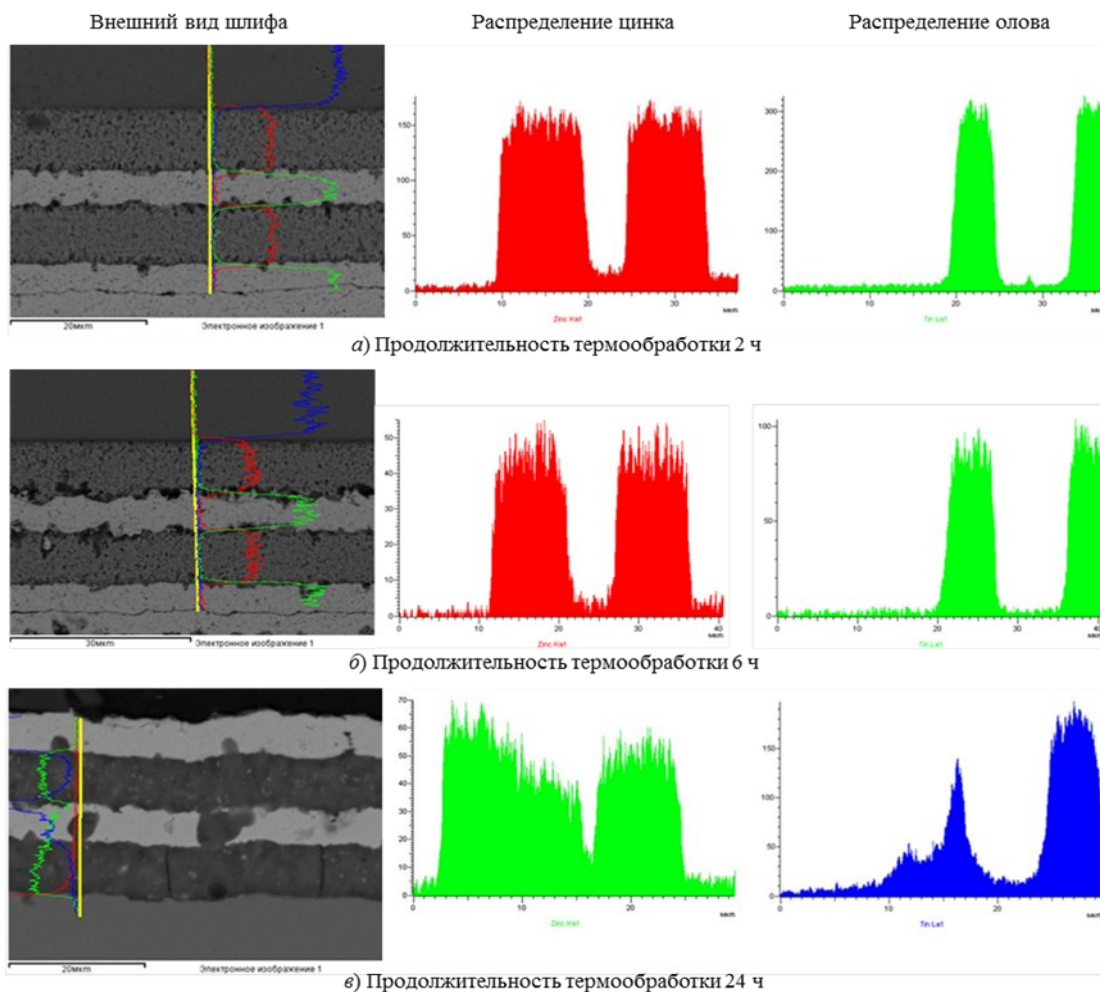


Рис. 4. Распределение компонентов четырехслойного покрытия после термической обработки при температуре 185°C

вого покрытия, и растет в нормальном к поверхности раздела слоев направлении, «прорастая» через слой олова (рис. 4, в).

Микроанализ показал (рис. 5 и табл. 2), что при продолжительном температурном воздействии диффузия цинка и олова происходит по-разному. Олово в цинк диффундирует равномерно (точки 2 и 4). Цинк в олово доэвтектической концентрации (8% (по массе) Zn и 92% (по массе) Sn) также диффундирует равномерно (точки 1 и 3), но при дальнейшей диффузии излишнее количество цинка концентрируется в новой фазе заэвтектического состава (точка 5), которая, как отмечалось ранее, растет в нормальном к поверхности раздела слоев направлении, «прорастая» через слой сплава олова с цинком эвтектического состава.

Образование в оловянных слоях двух фаз – сплавов эвтектического и заэвтектического составов – приводит к появлению в поверхностном оловянном слое областей с разными стационарными потенциалами, что провоцирует коррозионный процесс. При этом фаза заэвтектического состава будет анодом с растворением цинка, а фаза эвтектического состава – катодом, на котором будет происходить восстановление кислорода. Ускоренные коррозионные испытания в

КСТ стальных образцов с четырехслойным гальванотермическим покрытием, сформированным при температуре 185°C в течение 24 ч, подтверждают данный вывод (рис. 5, б).

Чем выше температура прогрева покрытия, больше продолжительность термообработки и чем меньше толщина слоев олова, тем быстрее они пробиваются сплавом заэвтектического состава и тем сильнее снижается защитная способность гальванотермического покрытия, и наоборот.

На рис. 6 представлен внешний вид образцов из стали 30ХГСА с покрытием Ц4.О4.Ц2.О1.хр, сформированным при температуре 170°C в течение 8 ч, в процессе коррозионных испытаний в КСТ. Видно, что четырехслойное гальванотермическое покрытие, сформированное с учетом ограничений по максимальному значению температуры и продолжительности термообработки, обладает высокой защитной способностью – более 13000 ч в КСТ. Тот факт, что с надрезом до стальной основы покрытие защищает сталь более 6000 ч в КСТ, свидетельствует о том, что покрытие является анодным по отношению к стали. В натурных испытаниях в течение четырех лет экспозиции в ГЦКИ и МЦКИ появления продуктов коррозии стали (основы) не выявлено.

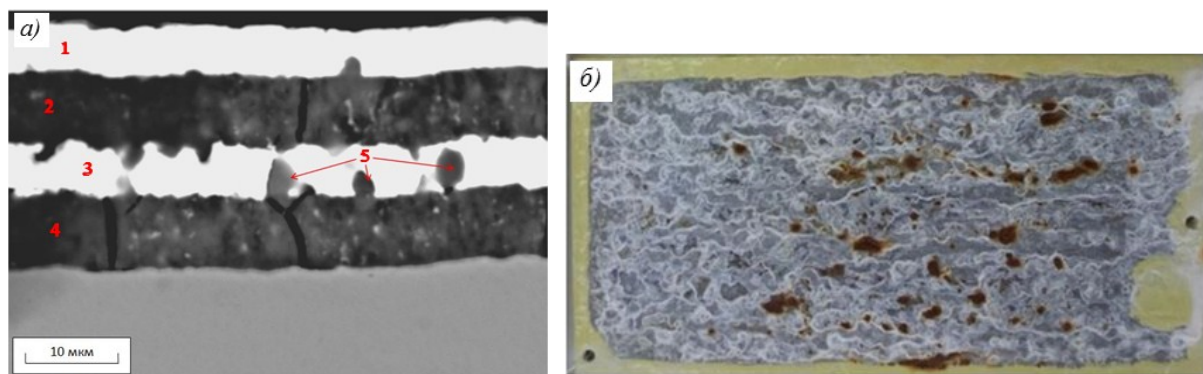


Рис. 5. Четырехслойное покрытие после его термической обработки при температуре 185°C в течение 24 ч: а – микроструктура; б – внешний вид после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ в течение 500 ч

Таблица 2

Химический состав четырехслойного покрытия на стали 30ХГСА после его термической обработки при температуре 185 °С в течение 24 ч

Место анализа (рис. 5, а)	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.

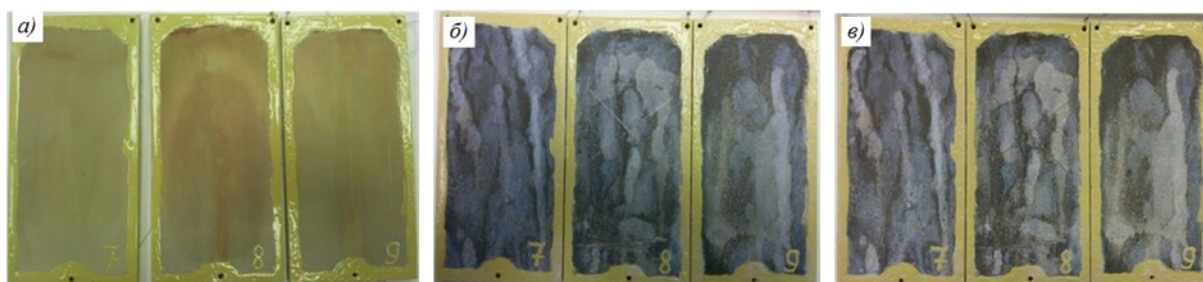


Рис. 6. Результаты коррозионных испытаний в КСТ образцов из стали 30ХГСА с покрытием Ц4.О4.Ц2.О1 хр, сформированным при температуре 170°C в течение 8 ч: а – в исходном состоянии; б – через 7000 ч сделан надрез до стали в образце 8; в – после 13000 ч (6000 ч после надреза)

Электрохимическими исследованиями подтвержден характер защиты гальванотермического покрытия системы «цинк–олово». На рис. 7 представлено изменение потенциала разомкнутой цепи, а на рис. 8 – изменение потенциала при анодной плотности тока 0,1 и 1,0 мА/см<sup>2</sup> образцов из стали 30ХГСА с гальванотермическим покрытием Ц2.О2.Ц2.О1, сформированным при 150°C в течение 8 ч. Видно, что при выдержке в коррозионной среде, содержащей хлориды, потенциал гальванотермического покрытия практически равен потенциалу чистого цинка и, следовательно, отрицательнее потенциала стали. При наложении анодного потенциала (в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 0,1 и 1,0 мА/см<sup>2</sup>) на образцы на стали 30ХГСА с гальванотермическим покрытием потенциал системы некоторое время соответствует потенциалу цинка, потом

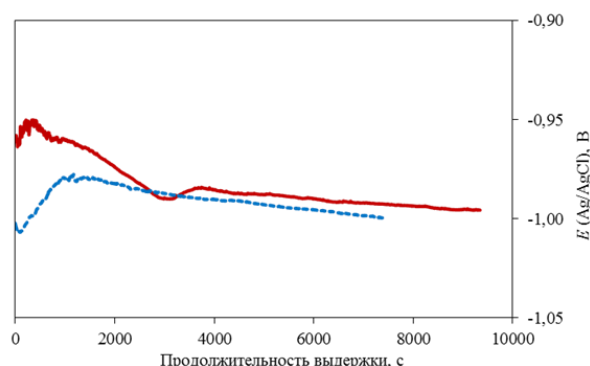


Рис. 7. Изменение потенциала разомкнутой цепи гальванотермического покрытия Ц2.О2.Ц2.О1, сформированного при 150°C в течение 8 ч, в 3 (—) и 5%-ном (---) растворах NaCl

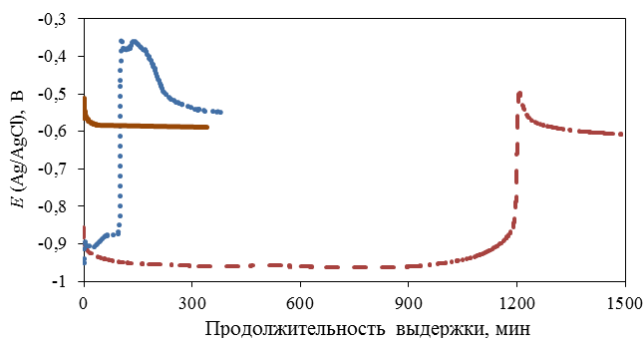


Рис. 8. Изменение потенциала при анодной плотности тока 0,1 (—) и 1,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (\*\*\*) гальванотермического покрытия Ц2.О2.Ц2.О1, сформированного при 150°C в течение 8 ч (— сталь 30ХГСА без покрытия, 1,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

происходит резкий скачок в положительную сторону до потенциала олова, а затем плавно снижается в отрицательную сторону до потенциала стальной основы (рис. 8). Такая зависимость хорошо описывает защитную способность гальванотермического покрытия, которое анодно по отношению к стали за счет содержащегося цинка в верхних слоях покрытия. При коррозионном процессе в силу большой подвижности межузельных атомов цинка в наружном слое доэвтектического сплава олово-цинк (точка 1 на рис. 5) цинк легко выходит на поверхность покрытия, где ионизируется. Происходит обеднение наружного слоя покрытия цинком. Однако из-за большой подвижности межузельных атомов цинка и существенной пористости всего покрытия в окружающую агрессивную среду постепенно переходят в виде ионов практически все атомы цинка. Слои олова в гальванотермическом покрытии служат своеобразным препятствием – фильтром, снижающим скорость подвода атомов цинка к жидкой фазе агрессивной среды и, следовательно, замедляющим скорость коррозии всего гальванотермического покрытия. Таким образом, гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» подобно кадмиевому покрытию анодно по отношению к стали и обладает малой скоростью коррозии.

На рис. 9 показан участок гальванотермического покрытия Ц2.О2.Ц2.О1 на стали 30ХГСА после проведения его анодной обработки в электрохимической ячейке при плотности тока 0,1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в течение 24 ч. Видно, что в результате практически полного растворения цинка оставшиеся слои олова легко отслаиваются от стальной основы, которая местами уже начала корродировать.

Характер анодных поляризационных кривых, снятых со скоростью развертки 1 мВ/с в соответствии с ASTM G-5, свидетельствует об изменении коррозионного процесса. В начальный момент происходит ионизация цинка и переход его ионов в жидкую фазу. Ток коррозии гальванотермического покрытия в этот период составляет  $4,85 \cdot 10^{-6}$  и  $8,53 \cdot 10^{-6}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  в 3 и 5%-ных растворах NaCl соответственно. При дальнейшем росте потенциала в положительную сторону ток растворения цинка сначала увеличивается (с -1,0 до -0,6 В), а затем уменьшается (с -0,6 до -0,4 В) за счет обеднения цин-



Рис. 9. Внешний вид участка гальванотермического покрытия Ц2.О2.Ц2.О1 на стали 30ХГСА после проведения его анодной обработки в электрохимической ячейке

ком поверхностного слоя покрытия из-за низкой скорости диффузии цинка в оловянный слой. Коррозионная стойкость покрытия возрастает. При достижении потенциала начала растворения олова скорость растворения покрытия опять возрастает – с -0,4 В (рис. 10).

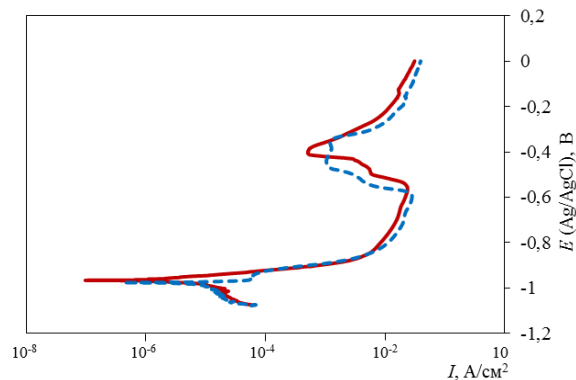


Рис. 10. Анодные поляризационные кривые, снятые в 3 (—) и 5%-ном (---) растворах NaCl на гальванотермическом покрытии Ц2.О2.Ц2.О1 на стали 30ХГСА

Таким образом, коррозионные и электрохимические исследования показали, что гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» анодно по отношению к углеродистой стали и имеет низкие значения токов коррозии, благодаря чему оно способно защищать стальные детали в среде хлоридов продолжительное время – более 13000 ч в КСТ, в том числе 6000 ч с надрезом до стальной основы.

Проведенные исследования адгезии гальванотермических покрытий системы «цинк–олово» толщиной 6 и 15 мкм, нанесенных на стали 30ХГСА и 30ХГСН2А, показали, что покрытия удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302–88. Отслаивания покрытий между линиями и в сетке квадратов у образцов не наблюдалось, вздутий или отслаивания покрытия от основного металла не обнаружено.

Исследования [16, 17] показали, что:

– технология формирования гальванотермических покрытий системы «цинк–олово» 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 30ХГСН2А;

– долговечность образцов из высокопрочной стали 30ХГСН2А с гальванотермическими покрытиями системы «цинк–олово» толщиной 6–9 и 9–15 мкм (при испытаниях на МЦУ) находится практически на одном уровне и незначительно уступает образцу с кадмиевым покрытием;

– из-за разрушения при нагрузке, равной  $0,8\sigma_B^H$ , и базе испытания 480 ч (при испытаниях на замедленно-хрупкое разрушение) круглых стальных образцах из сталей 30ХГСА и 30ХГСН2А с искусственным концентратором напряжения (надрезом) с нанесенными гальванотермическими покрытиями системы «цинк–олово» толщиной 6–9 и 9–15 мкм, необходимо проведение обезводородивания сталей после нанесения первого цинкового слоя.

### Выводы

1. Гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» формируется на углеродистых сталях путем электрохимического нанесения слоев цинка и олова с последующей термической обработкой.

2. Нанесение слоев цинка и олова проводят последовательно, начиная от стальной основы с цинкового слоя.

3. Термическую обработку слоистого покры-

тия проводят при температуре не выше 200°C и такой продолжительности, при которой не происходит «прораствание» заэвтектического сплава олово-цинк сквозь оловянные слои.

4. Гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» анодно по отношению к углеродистой стали и имеет низкую скорость коррозии.

5. Гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» способно защищать стальные детали в среде хлоридов продолжительное время – более 13000 ч в КСТ, в том числе 6000 ч с надрезом до стальной основы, что соответствует защитной способности кадмиевого покрытия.

6. Технология формирования гальванотермического покрытия системы «цинк–олово» практически не оказывает влияния на прочностные и пластические характеристики углеродистых сталей, в том числе высокопрочных.

7. Для снижения негативного влияния технологии формирования гальванотермического покрытия системы «цинк–олово» на усталостные свойства углеродистых сталей, в том числе высокопрочных, после нанесения первого цинкового слоя необходимо проводить обезводородивание.

### ЛИТЕРАТУРА

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. ГН 2.2.5.3532–18: введ. в действие 03.05.2018. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 13.02.2018.
5. Глушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: справочник. Л.: Химия, 1979. 160 с.
6. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, Т. 16. 1980. 331 с.
7. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1. 240 с.
8. Вячеслав П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
9. Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галь И.Е. и др. Гальванотехника. М.: Металлургия, 1987. С. 484–485.
10. Corrosion resistant coating system and method: Pat. US6613452; filed 16.01.01; publ. 02.09.03.
11. Способ нанесения комбинированного защитного покрытия на стальные детали: пат. 2427671 Рос. Федерация; заявл. 18.08.10. опубл. 27.08.11.
12. Способ получения покрытия для защиты от коррозии стальных деталей: пат. 2177055 Рос. Федерация; заявл. 30.03.00; опубл. 20.12.01.
13. 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.
14. Способ получения защитного покрытия: пат. 2606364 Рос. Федерация; заявл. 15.10.15. опубл. 10.01.17.
15. 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.
16. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А. Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. №2. С. 13–25.
17. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
18. ГОСТ 9.005–72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. Общие требования. М.: Изд-во стандартов, 1972. 27 с.
19. 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.
20. Ковенский И.М. Отжиг электроосажденных металлов и сплавов. Тюмень: ТюмГНГУ, 1995. 92 с.