

На правах рукописи

ЗАКИРОВА ЛИЛИЯ ИЛЬДУСОВНА

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО
ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ЦИНК-ОЛОВО С ВЫСОКОЙ ЗАЩИТНОЙ
СПОСОБНОСТЬЮ НА ДЕТАЛЯХ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ**

Научная специальность: 2.6.17 «Материаловедение»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Научный руководитель: **Лаптев Анатолий Борисович**
доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории «Лаборатория климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Официальные оппоненты: **Киреев Сергей Юрьевич**
доктор технических наук, профессор, декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Пензенского государственного университета.

Шеханов Руслан Феликсович
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Ивановского государственного химико-технологического университета.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится 25 июня 2026 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 31.1.002.01 при НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17. Тел. 8 (499) 267-88-70, e-mail: admin@viam.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ и на сайте www.viam.ru.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

М.А. Горбовец

© НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2026

© Закирова Л.И., 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

При проектировании и изготовлении изделий авиационной техники как в России, так и за рубежом, токсичное кадмиевое покрытие рассматривается как основной вид антикоррозионной защиты стальных деталей, эксплуатируемых во всеклиматических условиях. Защитные покрытия кадмием не имеют замены и до сих пор востребованы во многих других отраслях промышленности: судостроительной, космической, производстве военной техники, ответственной автоматики и других. Поиск замены кадмиевому покрытию с использованием цинка, никеля и других металлов, а также сплавов различных металлов, не дал результатов. На сегодняшний день большинство разработанных покрытий имеют меньшую защитную способность (ЗС) в среде хлоридов.

Поэтому вопрос разработки малотоксичного антикоррозионного покрытия, обладающего ЗС на уровне кадмиевого покрытия и обеспечивающего снижение вредного воздействия на окружающую природную среду, является актуальным.

Степень разработанности темы исследования

Литературный обзор научно-технической литературы в области получения покрытий взамен кадмия показал, что в настоящее время отсутствуют варианты покрытий, ЗС которых соответствовала бы ЗС кадмиевого покрытия в среде хлоридов, а также обладающих износостойкостью на уровне кадмиевого покрытия и стойкостью к эксплуатационным факторам.

Цель работы: Научное обоснование и создание высокоэффективного гальванотермического покрытия (ГТП) – заменителя кадмия на основе системы цинк-олово с установлением взаимосвязи между структурой, формируемой двухступенчатой термообработкой (ТО), и его рекордной ЗС. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать и оптимизировать технологический процесс послойного электрохимического осаждения и последующей двухступенчатой ТО для формирования ГТП системы цинк-олово на стали 30ХГСА.
2. Исследовать кинетику диффузии и фазообразования в системе цинк-олово-железо при различных режимах ТО и установить закономерности формирования структуры покрытия.

3. Установить корреляцию между структурой покрытия, его электрохимическими характеристиками и механизмом защитного действия в средах, содержащих хлориды.

4. Дать сравнительную оценку функциональных характеристик разработанного ГТП и эталонного кадмиевого покрытия по результатам ускоренных и натурных испытаний.

Объектом исследования в данной работе является защитное многослойное ГТП системы цинк-олово, наносимое электрохимически на поверхность углеродистой стали 30ХГСА и формируемое после проведенной ТО.

Предметами исследования являются:

- структура и рельеф поверхности покрытий в зависимости от ТО;
- адгезия между слоями многослойного покрытия и покрытия к стали 30ХГСА;
- физико-механические и эксплуатационные характеристики покрытий;
- защитная способность покрытий в зависимости от ТО.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что двухступенчатый режим ТО (150°С, 2 ч + 210°С, 4 ч) позволяет совместить два ключевых процесса: на первой ступени (ниже температуры эвтектики Sn-Zn) происходит упрочнение покрытия и начальная диффузия без разрушения слоистой структуры. На второй ступени (выше температуры эвтектики) целенаправленно формируется диффузионный слой на границе со сталью толщиной около 2 мкм и создается объемная эвтектическая матрица с включениями фаз заэвтектического состава, что принципиально отличает разработанное покрытие от аналогов.

2. Выявлен механизм защитного действия, заключающийся в анодном характере защиты и управляемом коррозионном поведении: продукты коррозии цинка в составе эвтектики уплотняют покрытие в глубине, что не только не ослабляет его, но и повышает барьерные свойства, обеспечивая рекордную долговечность.

3. Установлена причинно-следственная связь между режимом ТО, формированием гетерофазной структуры (эвтектика + фазы на основе цинка и олова) и коррозионной стойкостью (КС) стальных образцов.

Теоретическая значимость работы

Определены тенденции формирования структуры покрытий в зависимости от количества и толщин слоев цинка и олова и последующей ТО. Установлены закономерности формирования диффузионного слоя в зависимости от режима ТО. Определены зависимости изменения функциональных свойств (адгезия, коэффициент трения, износа, ЗС, электрохимические свойства) от количества, толщин слоев и последующей ТО.

Практическая значимость результатов работы

– Впервые предложена замена токсичного кадмиевого покрытия для защиты стали 30ХГСА от коррозии в среде хлоридов ГТП системы цинк-олово, которое по ЗС, а также коэффициенту трения, износу контртела, величине крутящего момента при откручивании гаек **сопоставимо с кадмиевым покрытием** той же толщины.

– Разработана технология нанесения ГТП: механическая подготовка - обезжиривание - активация (ингибированный раствор соляной кислоты) - цинкование - оловянирование - цинкование - термообработка (двухступенчатая) - дополнительная обработка (хроматная пассивация).

– Исследованиями показано, что ГТП системы цинк-олово Ц4. О4. Ц2. т. хр при двухступенчатой ТО 150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч обеспечивает высокий уровень ЗС (более 26000 ч в камере соляного тумана, в том числе около 2-х лет (19000 ч) с надрезом до стальной основы), имеет анодный характер защитного действия.

– Получен патент РФ № 2606364 «Способ получения защитного покрытия».

– Разработана технологическая рекомендация ТР 1.2.2449-2015 «Нанесение гальванотермического покрытия на детали из углеродистых сталей» и внедрена на предприятиях: ПАО "Туполев" и АО "ОДК-Климов" (ЛД № 693-19-26 от 16.07.2019, № 846-21-28 от 13.10.2019).

Основные положения, полученные лично автором и вынесенные на защиту

1. Результаты исследований технологии нанесения ГТП (режимы формирования покрытия (количество слоёв, их толщина и последовательность, температура и продолжительность ТО)).

2. Результаты исследований влияния режима ТО на структуру, рельеф, КС, ЗС ГТП системы цинк-олово.

3. Результаты исследований влияния технологических режимов формирования ГТП на механические характеристики углеродистой стали 30ХГСА.

4. Результаты исследований функциональных характеристик разработанного многослойного ГТП системы цинк-олово (адгезия, коэффициент трения, износа, ЗС, электрохимические свойства).

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач на основе литературных данных, методической постановке работы, в планировании и проведении экспериментов, в личном участии при проведении опытов и экспериментов, построении графиков, установлении зависимостей, интерпретации полученных результатов и формулировании выводов, в подготовке к публикации результатов исследований.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением исследований на современном аттестованном оборудовании в строгом соответствии с действующими российскими стандартами и методиками, с учетом международных нормативов. Выводы работы находятся в полном соответствии с фундаментальными принципами материаловедения.

Апробация результатов

Основные положения и результаты исследования были представлены научному сообществу и получили обсуждение на следующих конференциях:

– конференция памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов» Москва, 2017.

– IV Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники» Москва, 2019.

– XII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» «Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения» Москва, 2020.

– VI Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» Москва, 2021.

– III Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» Москва, 2022.

– VIII Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2023: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» Москва, 2023.

– X Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2025: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» Москва, 2025.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных работах в рецензируемых журналах, из которых 8 включены в перечень ВАК при Минобрнауки России, 2 включены в международные базы данных Scopus и Web of Science, отражающих основное содержание работы. Получен 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и основных выводов, списка используемых источников из 103 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 39 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертационного исследования, сформулированы его цель и ключевые задачи.

Первая глава содержит аналитический обзор отечественных и зарубежных источников, посвященных технологическим решениям в области защиты углеродистых сталей от коррозии. Основное внимание уделено поиску альтернатив токсичному и экологически опасному кадмиевому покрытию.

В главе проводится сравнительный анализ кадмиевых покрытий с рядом гальванических покрытий на основе сплавов цинка, таких как цинк-никель, цинк-олово, цинк-кобальт и др. Показано, что данные сплавы обладают более высокой КС по сравнению с покрытиями чистым цинком. Однако отмечено, что большинство разработанных технологий осаждения таких сплавов остались на уровне лабораторных исследований и не нашли широкого промышленного применения. Это объясняется тем, что помимо недостаточной по сравнению с кадмием ЗС технология нанесения сплавов требует повышенной культуры производства, так как имеется сильно выраженная зависимость качества покрытий от плотности тока, температуры и перемешивания электролита, продолжительности процесса, сложности профиля поверхности деталей, расположения деталей в ванне и от параметров катодного процесса. А также многослойные с точки зрения их характеристик: 1) недостатком двухслойного никель-цинкового покрытия является незначительная взаимодиффузия между никелем и цинком; 2) технология последовательного нанесения двухслойного покрытия (цинк-олово) применима исключительно к листовым деталям и не может быть использована для изделий со сложной геометрией, таких как крепежные элементы; 3) ЗС комбинированного цинк-оловянного покрытия уступает ЗС кадмиевого покрытия, что обусловлено малой толщиной (менее 1 мкм) поверхностного диффузионного слоя. Проведенный анализ литературы показал, что в настоящее время отсутствуют варианты многослойных покрытий типа цинк-олово, ЗС которых соответствовала бы ЗС кадмиевого покрытия в среде хлоридов, а также обладающих износостойкостью на уровне кадмиевого покрытия и стойкостью к эксплуатационным факторам.

Вторая глава посвящена описанию материалов, образцов и методов исследования. Приведены химический состав и свойства углеродистой стали марки 30ХГСА, использовавшейся для изготовления всех образцов. Детально описаны схемы и оборудование, применявшиеся для нанесения и формирования термодиффузионных ГТП системы цинк-олово, а также для изучения их характеристик.

Представлены методики, позволяющие определять структуру, химический состав и физико-химические свойства полученных покрытий в зависимости от режимов термической обработки. Изложена методика электрохимических исследований образцов стали 30ХГСА с гальваническими покрытиями и методы оценки механических свойств стали с нанесенными ГТП.

Также описаны процедуры коррозионных испытаний: ускоренные испытания в камере соляного тумана (КСТ) и натурные испытания на климатических площадках в условиях умеренного климата промышленной атмосферы (г. Москва) и умеренно-теплого климата приморской атмосферы (г. Геленджик). Приведена методика испытаний образцов в климатической камере и методика определения КС ГТП на стали 30ХГСА в топливе.

Третья глава посвящена отработке технологии (режимы формирования ГТП (количество слоёв, их толщина и последовательность, температура и продолжительность ТО)). Представлены исследования физико-химических свойств ГТП (адгезия, прочность) и свойств электролитов.

ГТП представляет собой послойное нанесение гальванических покрытий. Первый слой, начиная от стальной основы, из анодного металла, а второй – из катодного и так далее. Количество слоёв должно быть не менее двух и определяется требуемыми свойствами поверхности покрытия.

Толщина слоев цинка составила от 2 до 4 мкм как основного металла анодного характера, олова как легирующего компонента в покрытии от 1 до 4 мкм. В сумме толщина покрытия составляла не более 8 мкм для покрытий толщиной от 6 до 9 мкм, и не более 12 мкм – от 9 до 12 мкм.

Были исследованы системы двухслойных (Ц4. О2, Ц4. О4), трехслойных (Ц4. О4. Ц2) и четырехслойных (Ц2. О2. Ц2. О1, Ц2. О1. Ц2. О1, Ц2. О4. Ц2. О4, Ц2. О2. Ц2. О2, Ц4. О4. Ц2. О1) покрытий.

По результатам проведенных исследований выбраны оптимальные режимы подготовки поверхности углеродистой стали 30ХГСА.

Выбран стабильный в работе слабокислый аммиакатный электролит цинкования с добавкой ЦКН-3. С помощью ячейки Хулла определен

оптимальный режим осаждения цинкового покрытия: температура 20 °С, плотность тока 1 А/дм², скорость осаждения покрытия 0,28 мкм/мин.

Отработан технологический режим нанесения оловянного покрытия на цинковое из стannатного электролита оловянирования, в котором происходит наименьшее стравливание цинка.

Исследование взаимной адгезии слоёв ГТП толщиной от 6 до 12 мкм методом нагрева и нанесения сетки царапин (метод рисков) через 2-3 мм по три перпендикулярных линии в соответствии с ГОСТ 9.302-88 показало отсутствие отслаивания покрытия в сетке и на границе царапин.

При испытании на адгезионную прочность и методом склерометрии (скретч-тестирования) по модели адгезии тонких металлических пленок П. Бенджамина и К. Вивера на ГТП, нанесенных на сталь 30ХГСА, видимых отслоений и вспучивания покрытий в диапазоне нагрузок от 50 г до 8 кг не обнаружено, и ГТП является мягким покрытием на твердой подложке.

По результатам испытаний было обнаружено, что ЗС хроматной пленки ухудшается после проведения ТО. Для повышения ЗС ГТП необходимо проводить ТО перед хроматированием.

Исследования показали, что суммарная рассеивающая способность по металлу электролитов при нанесении ГТП составила 47,5 %, что подтверждает оптимальность выбора режимов осаждения цинковых и оловянных слоев ГТП, которые обеспечат равномерность распределения нанесенного покрытия по поверхности стали.

Разработана технологическая схема нанесения ГТП:

Механическая подготовка поверхности образцов из стали 30ХГСА	
	Обезжиривание нефрасом
Обезжиривание электрохимическое	
	Промывка в теплой и холодной воде
Активация в растворе соляной кислоты с уротропином	
	Промывка в холодной воде
Нанесение цинкового слоя из слабокислого аммонийного электролита	
	Промывка в холодной воде
Осветление в растворе азотной кислоты	
	Промывка в холодной и теплой воде
Нанесение оловянного слоя из станнатного электролита	
	Промывка в теплой и холодной воде
Нанесение цинкового слоя	
	Промывка в холодной воде
Осветление в растворе азотной кислоты	
	Промывка в холодной воде
Сушка	
	Термообработка (150°С, 2 ч + 210°С, 4 ч)
Дополнительная обработка (хроматная пассивация)	
	Промывка в холодной воде
Сушка	

Четвертая глава состоит из 7 разделов и посвящена коррозионным испытаниям и электрохимическим исследованиям. Представлены исследования влияния режима ТО и дополнительной хроматной обработки на КС и ЗС ГТП. Приведена сравнительная оценка ЗС ГТП и кадмиевого покрытия с дополнительной хроматной обработкой в среде хлоридов и промышленной атмосфере г. Москвы. Приведены результаты экспериментальных исследований диффузионного слоя на границе раздела «покрытие – подложка» электролитических двухслойных покрытий цинк-олово на стальной подложке без ТО и с различными режимами ТО. Получены коэффициенты диффузии атомов цинка и олова в среднеуглеродистой стали 30ХГСА. Исследовано влияние диффузионного слоя Fe-Zn-Sn на ЗС покрытия.

Исследование влияние режима ТО на КС и ЗС ГТП системы цинк-олово показали, что для уменьшения пористости и исключения контактной коррозии цинковых и оловянных слоев необходимо проводить ТО многослойного покрытия, в результате которой происходит взаимная диффузия цинка и олова.

ЗС многослойных покрытий системы цинк-олово без последующей ТО составляет порядка 400 ч.

Диаграмма состояния системы Sn-Zn является эвтектической. В данной системе олово и цинк образуют эвтектику состава 8% цинка и 92% олова при температуре 198,5°C. Проведение ТО многослойного покрытия системы цинк-олово при температуре выше эвтектики неизбежно приведет к образованию фазы эвтектического состава в жидком состоянии, в результате чего произойдет «смешение» слоев и резкая потеря ЗС покрытия из-за развития процессов контактной коррозии.

Для исследования кинетики формирования переходных зон в многослойном покрытии системы цинк-олово по диффузионному механизму было проведено исследование микроструктуры многослойного покрытия, с увеличенными толщинами слоев цинка (5-10 мкм) и олова (5 мкм) на стали 30ХГСА.

Длительная выдержка при доэвтектической температуре системы олово-цинк приводит к взаимной диффузии олова в цинк и цинка в олово по механизму замещения, когда атомы олова (радиус атома 225×10^{-12} м) замещают атомы цинка (радиус атома 139×10^{-12} м), а олово переходит на место цинка. По-видимому, при превышении определенного содержания цинка в олове он начинает диффундировать в оловянно-цинковый сплав по механизму внедрения (рисунок 1а, таблица 1). В пользу данного предположения свидетельствует образование в слое цинка диффузионных пор и локальное интенсивное прораствание заэвтектических фаз (участок 5,

рисунок 1а, таблица 1) в слое оловянно-цинкового сплава (участки 2 и 4, рисунок 1а, таблица 1).

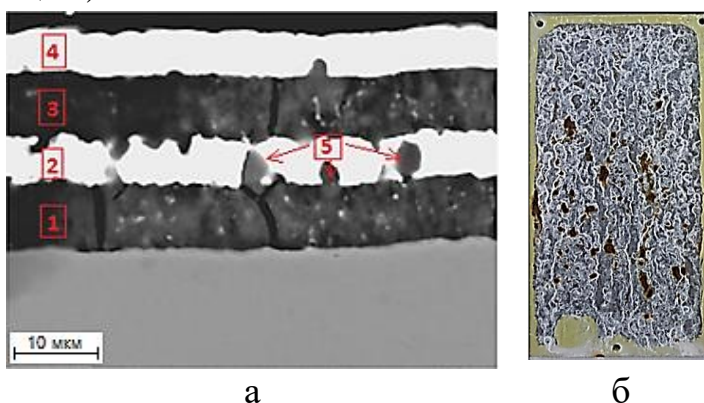


Рисунок 1 – а) Электронное изображение структуры образца в режиме обратно-отраженных электронов 5000 х, ГТП Ц10. О5. Ц10. О5 на стали 30ХГСА, ТО 185 °С, 24 ч;
б) Внешний вид ГТП Ц2. О1. Ц2. О1. т, сформированного при 185 °С в течение 12 ч, после ускоренных коррозионных испытаний в течение 500 ч

Таблица 1 – Химический состав ГТП на стали 30ХГСА после его ТО при температуре 185 °С в течение 24 ч

Место анализа (рисунок 1а)	Содержание элементов, % масс			
	Fe	Zn	Sn	O
1	10,1	61,0	2,8	26,1
2	1,2	7,4	89,8	1,6
3	0,6	46,7	17,9	34,8
4	0,6	3,1	96,3	н/о
5	1,2	13,9	79,1	5,8

Образование в оловянных слоях двух фаз – сплавов доэвтектического и заэвтектического составов – приводит к появлению в поверхностном слое областей с разными стационарными потенциалами, которые провоцируют процесс коррозии. При этом фаза заэвтектического состава с более отрицательным потенциалом будет играть роль анода с растворением цинка, а фаза доэвтектического состава с менее отрицательным потенциалом – роль катода, на котором будет происходить восстановление кислорода. Контакт фаз заэвтектического и доэвтектического составов в коррозионной среде вызывает усиленную коррозию заэвтектического сплава, который очень быстро растворяется, сталь оголяется и под действием коррозионной среды начинает подвергаться коррозии.

Ускоренные коррозионные испытания в КСТ стальных образцов с ГТП подтверждают данный тезис. На рисунке 1 б представлен внешний вид образца с ГТП, сформированным в процессе ТО при 185°С в течение 12 ч, после 500 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ. На поверхности покрытия видны белые продукты коррозии цинка в тех местах, где локализуется сплав

заэвтектического состава, а также более тёмные области в местах локализации сплава доэвтектического состава. На границе этих двух фаз выступили продукты коррозии железа.

В результате ТО при температурах от 180 до 150 °С при длительной выдержке также наблюдается прораствание заэвтектического сплава олово-цинк сквозь оловянные слои на поверхность покрытия. Чем меньше времени выдержки и ниже температура, тем выше ЗС.

На рисунке 2 представлены микроструктура и качественный профиль распределения цинка и олова по толщине покрытия ГТП, сформированного при температуре 150 °С и времени выдержки 16 ч. При данном режиме ТО сохраняется четкая слоистость покрытия, за 16 ч фаза заэвтектического состава диффундировала к внешней поверхности покрытия.

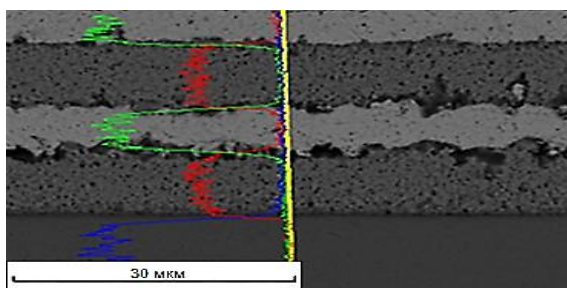


Рисунок 2 – Микроструктура и профиль распределения элементов (цинк – красная линия, олово – зеленая линия) в ГТП Ц10. О5. Ц10. О5. т на стали 30ХГСА, сформированном при термической обработке (150 °С, 16 ч), ×3500

Вследствие низкой КС заэвтектического сплава в местах выхода этой фазы через 4300 ч экспозиции в КСТ начинается коррозия стали.

Однако вышеописанные режимы не обеспечивают полного обезводороживания стали. Увеличение времени выдержки может негативно сказаться на КС и ЗС.

Проведение ТО при температуре выше плавления эвтектики олово-цинк (198,5 °С) обеспечивает обезводороживание стали, но приводит к перемешиванию слоев олова и цинка с формированием зон заэвтектического состава, что резко снижает ЗС покрытия, и может приводить к оплавлению и частичному стеканию покрытия при расплавлении слоев олова. Исключить стекание покрытия может позволить проведение ТО ниже температуры плавления олова (231,97 °С).

Поэтому была опробована длительная ТО в интервале температур от 198,5 °С до 231,97 °С, при температуре 210 °С.

Нагрев до температуры выше эвтектической почти полностью нивелирует процессы, которые произошли при более низкой температуре, так

как скорость диффузии в жидком состоянии на порядки выше, чем в твердом состоянии. Это подтверждает и микроструктура покрытия.

На рисунке 3 представлена микроструктура четырехслойного ГТП, сформированного по двухступенчатому режиму ТО.

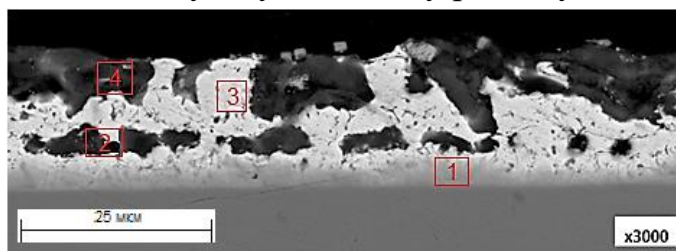


Рисунок 3 – Микроструктура ГТП

*Ц5. О5. Ц5. О5. т на стали 30ХГСА, сформированного по двухступенчатому режиму ТО:
150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч*

Первая ступень при 150 °С обеспечивает диффузионную подготовку, а вторая - плавление эвтектики, при достижении температуры выше 198 °С происходит плавление образовавшейся на первом этапе (или формирующейся на втором) эвтектики. Это приводит к появлению жидкой фазы в зоне контакта слоев, которая начинает проникать в поры и по границам зерен исходных слоев, что приводит к формированию гомогенизированного слоя сплава олова и цинка (частично или полностью расплавленного при 210 °С).

Ключевым этапом является отпуск при 210 °С. Как показано в параграфе 4.3 диссертационного исследования нагрев при такой температуре приводит к образованию равномерной структуры, содержащей дисперсные равноосные включения сплавов олово-цинка эвтектического состава. Механизм формирования этой структуры следующий: кристаллизация начинается при переохлаждении не менее 100 °С и пересыщении расплава, после чего пересыщенный жидкий раствор подвергается спиноидальному распаду.

В результате медленного охлаждения в печи формируется покрытие с новой микроструктурой.

Несмотря на неравномерное распределение фаз заэвтектического состава (участок 4, рисунок 3, таблица 2) в эвтектической матрице (участок 3, рисунок 3, таблица 2), данное покрытие показало наилучшую ЗС при испытании в КСТ, первые продукты коррозии стали появились на образцах без хроматной обработки более чем через 10000 ч, а с хроматной обработкой более чем через 26000 ч.

Таблица 2 – Химический состав четырёхслойного покрытия Ц5. О5. Ц5. О5. т на стали 30ХГСА после двухступенчатой ТО: 150 °С, 2 ч + 210°С, 4 ч

Место анализа (рисунок 3)	Содержание элементов, % масс			
	Fe	Zn	Sn	O
1	16,1	39,9	43,5	0,5
2	0,7	32,0	21,7	44,0
3	0,5	4,7	94,8	н/о
4	0,6	34,9	16,1	45,9

Исследования КС ГТП на углеродистой стали 30ХГСА в КСТ показали, что наличие хроматной пленки на поверхности покрытия увеличивает КС до 144 ч в КСТ по сравнению с покрытием без дополнительной обработки (от 23 до 40 ч); режим ТО ГТП не увеличивает КС, но заметно изменяет характер коррозионного разрушения покрытия; увеличение толщины верхнего слоя олова до 4 мкм ГТП ухудшает качество хроматной плёнки.

Оценка зависимости ЗС ГТП на углеродистых сталях от технологических факторов показала, что для нехроматированных образцов толщиной ГТП 6-9 мкм большую роль играет режим ТО: так для ГТП системы Ц2. О1. Ц2. О1 (Ц2. О2. Ц2. О1) с прогревом до температуры 198,5 °С (170-185 °С) и выдержке от 8 до 12 ч ЗС составляет менее 1000 ч в КСТ. При температуре 150 °С и выдержке 14 ч, ЗС увеличивается в 4 раза. Применение ступенчатого нагрева не увеличивает ЗС, она составляет 900 ч в КСТ.

Для образцов толщиной ГТП 9-12 мкм ТО 150 °С и выдержке 14 ч увеличивает ЗС более чем в 4 раза по сравнению с ТО при температурах от 160 до 170 °С, ЗС которых 850 ч. Применение ступенчатого нагрева позволяет увеличить ЗС до 10000 ч в КСТ.

Установлено, что на ЗС ГТП главным образом влияет наличие на поверхности хроматной плёнки. ЗС хроматированных образцов различных систем ГТП толщиной 6-9 и 9-12 мкм при ТО от 150 до 200 °С и выдержке от 2 до 16 ч способствует увеличению ЗС (более 15000 ч при экспозиции в КСТ). При ступенчатом нагреве 150°С, 2ч + 210°С, 4 ч ЗС достигает более 26000 ч в КСТ.

На рисунке 4 представлен внешний вид образцов из стали 30ХГСА с ГТП Ц4. О4. Ц2. т. хр, сформированным при температуре 150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч, и с кадмиевым покрытием Кд9. фос. окс. нхр в процессе коррозионных испытаний в КСТ. Надрезы до стали и царапины внизу образцов сделаны одновременно на кадмиевом покрытии и ГТП через 6000 ч после начала испытаний.

Установлено, что ГТП, сформированное с учётом ограничений по максимальным значениям температуры и продолжительности ТО, с дополнительной хроматной обработкой обладает высокой ЗС в КСТ: суммарно более 3-х лет (26000 ч), в том числе с надрезом до стальной основы около 2-х лет (19000 ч). Эти результаты говорят о том, что ГТП в среде хлоридов является анодным по отношению к стали и по ЗС сравнимо с фосфатированным кадмиевым покрытием, обработанным в хроматном растворе.

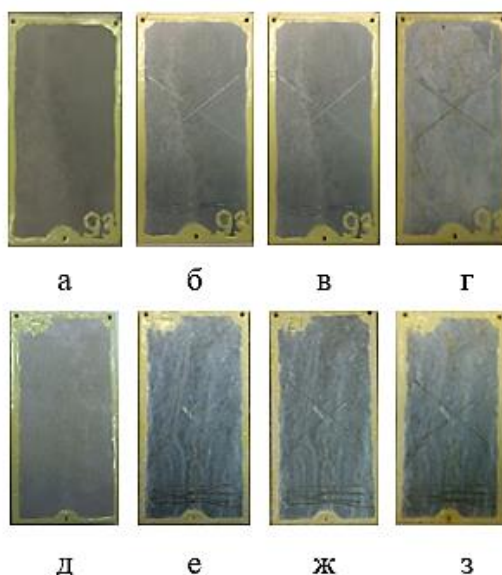


Рисунок 4 – Результаты коррозионных испытаний в КСТ образцов на стали 30ХГСА:

а-г – с покрытием Кд 9. фос. окс. нхр;

д-з – с ГТП Ц4. О4. Ц2. т. хр;

а, д – исходный вид; б, е – через 6000 ч (нанесены надрезы и царапины);

в, ж – после 13000 ч; з, з – после 26000 ч

Испытания в течение 4,5 лет экспозиции в умеренно-теплом климате приморской атмосферы (г. Геленджик) показали преимущество ГТП над кадмиевым покрытием. Кадмиевое покрытие не смогло защитить сталь в течение 4,5 лет в натуральных условиях приморской зоны тёплого умеренного климата (рис. 5): на образцах отчётливо видны продукты коррозии стали более чем на 40 % поверхности.



Рисунок 5 – Внешний вид образцов из стали 30ХГСА с покрытием Кд9. фос. окс. нхр (а) и ГТП Ц4. О4. Ц2 т.хр (б) после 4,5 лет экспозиции в ГЦКИ (г. Геленджик)

В натуральных испытаниях в течение более 7,5 лет экспозиции в умеренном климате промышленной атмосферы (г. Москва) на образцах с ГТП и кадмиевым покрытием появления продуктов коррозии стали (основы) не выявлено.

Таким образом, по результатам как ускоренных, так и натуральных испытаний можно сделать вывод, что ГТП с хроматной обработкой обладает ЗС не меньшей, чем у фосфатированного кадмиевого покрытия аналогичной толщины, обработанного в хроматном растворе.

Электрохимические исследования подтверждают анодный характер защиты ГТП системы цинк-олово в среде хлоридов.

Установлено, что стационарный потенциал ГТП на 0,5 В отрицательнее стационарного потенциала оловянного покрытия, на 0,25 В отрицательнее стационарного потенциала кадмиевого покрытия и очень близок к стационарному потенциалу цинкового покрытия. Во всех случаях полученные значения $E_{ст}$ ГТП оказались близки и лежали в области $-0,99 \pm 0,02$ В по хлор серебряному электроду (х.с.э.).

Определены основные электрохимические характеристики путем регистрации потенциодинамических кривых в области $E_{ст} \pm 300$ мВ. Определены величины потенциала коррозии $E_{кор}$ и плотности тока коррозии $i_{кор}$. Полученные значения $E_{кор}$ оказались близки к $E_{ст}$, что говорит о контролирующем процессе анодного растворения. Полученные электрохимические характеристики (плотность тока коррозии ($i_{кор}$)) показали, что ТО приводит к понижению коррозионных процессов, наибольшая величина $i_{кор}$ наблюдалась на образцах без ТО. Это свидетельствует о том, что ЗС исследованных ГТП определяется не первоначальным растворением цинка на поверхности, а диффузионным переходом коррозионной среды к цинку в объеме твердого раствора.

На основании результатов исследования было установлено, что ГТП системы цинк-олово при двухступенчатой ТО может обеспечить высокий уровень ЗС, в результате формирования на поверхности стали диффузионного слоя Fe-Zn-Sn. Исследования переходного слоя на границе раздела «покрытие – подложка», образованного электроосаждением слоев цинка и олова на стальной подложке, без последующей ТО показали, что в переходном слое происходит диффузия осаждаемого цинкового покрытия в материал подложки. Олово диффундирует в цинковое покрытие в процессе нанесения из станнатного электролита.

Глубина диффузионного слоя и, следовательно, концентрация внедренных атомов цинка и олова в сталь зависит от времени выдержки при температуре 210°C выше эвтектики системы Sn-Zn. С увеличением времени выдержки с 2 до 240 мин значения коэффициентов диффузии цинка и олова снижаются в результате уменьшения количества дефектов покрытия. При времени выдержки 240 мин образуется переходный слой интерметаллида системы Fe-Zn-Sn толщиной около 2 мкм, и наблюдается максимальная ЗС ГТП.

Наличие олова в диффузионном слое подтверждает, что адгезия обеспечена за счет формирования сложного переходного слоя системы Fe-Zn-Sn, который будет прочнее держаться за основу, чем исходный гальванический цинк.

Пятая глава посвящена исследованию влияния технологии нанесения ГТП на механические свойства и замедленное хрупкое разрушение образцов из стали 30ХГСА. Приведено исследование влияния процесса нанесения цинкового покрытия и последующей ТО на водородное охрупчивание стали 30ХГСА. Представлены сравнительные испытания на трение ГТП с другими покрытиями и испытания на страгивание болтов М6 из стали 30ХГСА с ГТП, сформированными при разных режимах ТО.

Исследование влияния технологии нанесения ГТП на механические свойства стали 30ХГСА показало, что формирование ГТП практически не приводит к изменению исходных параметров материала.

Для оценки влияния технологии нанесения ГТП на водородное охрупчивание стали 30ХГСА проведены сравнительные испытания на замедленное разрушение.

Полученные результаты показывают, что все исследованные системы покрытий выдержали без разрушения испытания в течение 840 ч, что значительно превышает стандартную базу испытаний (480 ч). Фрактографический анализ показал вязкий ямочный рельеф излома, без признаков водородного охрупчивания. Следовательно, сталь с ГТП не склонна к водородному растрескиванию при нанесении исследованных покрытий, и покрытия можно рекомендовать для защиты деталей из стали 30ХГСА.

Сравнительные испытания в условиях сухого трения по схеме торцового трения «палец-диск», контртело палец Ø 6,3 мм из стали 95Х18, показали, что наименьшим коэффициентом трения обладают образцы с покрытиями Кд10,

Ц4. О4. Ц2. т и Zn-80% (по массе) Sn (коэффициент трения <0,5). Коэффициент трения ГТП ниже коэффициента трения кадмиевого покрытия.

В отличие от кадмиевого покрытия, ГТП во время проведения испытаний имеет износ выше (примерно в 2 раза), а износ контртела гораздо ниже. Микротвердость ГТП с ТО составляет 26,5-28,7 HV₅₀, что объясняет повышенную износостойкость покрытий и позволяет использовать их в качестве твердосмазочных термостойких покрытий.

Сравнительные испытания на страгивание болтов М6 из стали 30ХГСА с ГТП и кадмиевым покрытием показали, что ближе всего к кадмиевому покрытию значения ГТП Ц4. О4. Ц2. т. и Ц4. О2. т. при ТО 170°C, 8 ч, а Ц4. О2. т и Ц4. О4. Ц2. т ГТП при ТО 150°C, 2 ч +210°C, 4 ч просели после испытаний 20 ч при температуре 150 °С и не критично изменилось после испытаний в КСТ.

Величина крутящего момента при отвинчивании гаек превышает значение показателя, фиксируемого при их затяжке примерно от 7 до 20%. Объясняется данное явление проникновением, диффузией металла элементов болтокомплекта одного в другой; воздействием коррозии на резьбовое соединение.

Выводы

1. В результате проведенного литературного обзора и патентного поиска, установлено, что кадмиевые покрытия незаменимы в ключевых отраслях. Существующие альтернативы не обеспечивают сопоставимого уровня защиты от хлоридов. Актуальна разработка малотоксичных покрытий с аналогичной защитой и меньшим эко-влиянием.

2. Разработана и оптимизирована технология получения гальванотермического покрытия системы цинк-олово, включающая механическую подготовку, электрохимическое обезжиривание, активацию в ингибированной соляной кислоте, послойное осаждение цинка и олова из слабокислого аммиакатного и станнатного электролитов соответственно, двухступенчатую термообработку (150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч) и финишное хромирование. Суммарная рассеивающая способность процесса составляет 47,5%, что превосходит показатели традиционных кислых электролитов.

3. Установлено, что ключевым фактором, определяющим защитную способность покрытия, является режим термической обработки. Наибольшая защитная способность достигается при двухступенчатой термообработке, которая обеспечивает формирование диффузионного слоя Fe-Zn-Sn толщиной около 2 мкм на границе со сталью и

создание объемной эвтектической матрицы, упрочняемой продуктами коррозии цинка. Данный режим предотвращает неконтролируемое образование макропор заэвтектической фазы на поверхности, характерное для одноступенчатых высокотемпературных режимов.

4. Показано, что разработанное гальванотермическое покрытие с финишным хроматированием по комплексу функциональных характеристик не уступает кадмиевому:

Защитная способность: в камере соляного тумана превышает 26000 ч (более 3 лет), в том числе 19000 ч (около 2 лет) для образцов с надрезом до основы, что соответствует защитной способности фосфатированного кадмиевого покрытия.

Анодный характер защиты: стационарный потенциал гальванотермического покрытия составляет $-0,99 \pm 0,02$ В (х.с.э.), что обеспечивает эффективную протекторную защиту стали.

Трибологические свойства: коэффициент трения гальванотермического покрытия ($<0,5$) ниже, чем у кадмиевого покрытия, при этом износ контртела составляет всего 15%. Величина крутящего момента при отвинчивании гаек с ГТП после испытания в КСТ 168 ч не критично превышает значение показателя, фиксируемого при их затяжке (от 7 до 20%).

Влияние на основу: технология нанесения не вызывает водородного охрупчивания стали 30ХГСА и не снижает ее механических свойств.

5. Доказано преимущество покрытия в натуральных условиях. При испытаниях в течение 4,5 лет в приморской атмосфере (г. Геленджик) ГТП продемонстрировало превосходство над кадмиевым покрытием, на котором были зафиксированы продукты коррозии стали на 40% поверхности. В умеренно-холодном климате (г. Москва) в течение 7,5 лет образцы с обоими типами покрытий сохранили целостность.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

при Минобрнауки России:

1. 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. – С. 59-66. – DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.

2. Закирова Л. И., Лаптев А. Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // Авиационные материалы и технологии. – 2020. – № 3. – С. 37-46. – DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.

3. Лаптев А. Б., Закирова Л. И., Деговец М. Л. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // Авиационные материалы и технологии. – 2020. – № 4. – С. 35-40. – DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.

4. Закирова Л. И., Афанасьев-Ходыкин А. Н., Мовенко Д. А., Лаптев А. Б. Особенности формирования диффузионного слоя Sn-Zn-Fe на границе гальванотермического покрытия системы цинк-олово и стали 30ХГСА с высокой защитной способностью // Авиационные материалы и технологии. – 2022. – № 4 (69). – С. 61-71. – DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-61-71.

5. Лаптев А. Б., Закирова Л. И., Загорских О. А., Павлов М. Р. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор). Часть 1. Исследование коррозионно-механического разрушения сталей // Труды ВИАМ. – 2022. – № 4. – С. 118-130. – DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130.

6. Закирова Л. И., Никифоров А. А., Болсуновская Т. А., Лаптев А. Б. Свойства гальванотермического покрытия системы цинк-олово на стали 30ХГСА и 30ХГСН2А. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // Металлообработка. – 2023. – №1. – С. 33-46. – DOI: 10.25960/mo.2023.1.33.

7. Закирова Л. И., Сибилева С. В., Демин С. А., Дуюнова В. А. Исследование гальванических покрытий коррозионностойких сталей для предотвращения контактной коррозии // Труды ВИАМ. – 2024. – № 9. – Ст. 05. – DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-9-42-53.

8. Закирова Л. И., Сибилева С. В., Вдовин А. И., Кольцова М. А. Выбор гальванического покрытия коррозионностойких сталей с целью защиты от коррозии при контакте с алюминиевыми сплавами // Труды ВИАМ. – 2025. – № 9. – С. 63-76. – DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-9-63-76.

Публикации, индексируемые базами Web of science и Scopus:

1. Виноградов С. С., Никифоров А. А., Закирова Л. И., Вдовин А. И. Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – № 5. – С. 21-29. – DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-21-29.

2. Закирова Л. И., Афанасьев-Ходыкин А. Н., Мовенко Д. А., Лаптев А. Б. Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей // Коррозия: материалы, защита. – 2021. – № 11. – С. 39-48. – DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-11-39-48.

Патент Российской Федерации:

1. Пат. РФ 2606364 МПК C25D 5/10. Способ получения защитного покрытия / Каблов Е. Н., Виноградов С. С., Никифоров А. А., Закирова Л. И. (Россия) // Заявл. 15.10.2015; Опубл. 10.01.2017 Бюл. №1.

Публикация в других изданиях:

1. Никифоров А. А., Виноградов С. С., Закирова Л. И. Гальванотермические покрытия с повышенной защитной способностью // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов / Тез. докл. конф. памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова. – М.: ИФХЭ РАН, 2017. – С. 67.

2. Закирова Л. И., Никифоров А. А. Гальванотермическое покрытие системы «цинк-олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники / материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2019. – С. 57.

3. Закирова Л. И., Лаптев А. Б. Влияние режима термической обработки на формирование гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью // Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения / материалы XII Всероссийской конференции по

испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат». – М.: ВИАМ, 2020. – С. 71.

4. Лаптев А. Б., Закирова Л. И., Мовенко Д. А., Афанасьев-Ходыкин А. Н. Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей // Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы / материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2020. – С. 220.

5. Закирова Л. И., Никифоров А. А., Лаптев А. Б. Гальванотермическое покрытие системы «цинк-олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России / материалы III Международной научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2022. – С. 396.

6. Закирова Л. И., Заварзин С. В., Демин С. А. Определение электрохимических характеристик гальванотермического покрытия системы цинк-олово // Климат-2023: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы / материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2023. – С. 186.

7. Закирова Л. И., Сибилева С. В., Вдовин А. И., Кольцова М. А. Разработка технологии нанесения и исследование гальванического покрытия коррозионностойких сталей с целью защиты от коррозии при контакте с алюминиевыми сплавами // Климат-2025: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы / материалы X Всероссийской научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2025. – С. 217.