

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Закирова Лилия Ильдусовна

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

Специальность 2.6.17. – «Материаловедение»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
доцент
Лаптев Анатолий Борисович

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Морфология и коррозионная стойкость.....	12
1.1.1 Применение кадмия и его токсическое действие.....	13
1.1.2 Внешний вид, морфология и пористость покрытий сплавами.....	13
1.1.3 Адгезия и однородность толщины.....	18
1.1.4 Коррозионная стойкость.....	18
1.2 Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики.....	21
1.2.1 Фрикционные характеристики.....	22
1.2.2 Водородное охрупчивание.....	25
1.3 Результаты анализа литературных данных и постановка цели и задач исследования.....	26
1.3.1 Недостатки существующих аналогов кадмиевого покрытия.....	26
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	28
2.1 Используемые материалы и их свойства.....	28
2.1.1 Изготовление образцов.....	29
2.2 Используемые экспериментальные установки.....	29
2.3 Методы исследования свойств гальванотермического покрытия.....	31
2.3.1 Методика определения толщины цинковых и оловянных слоев гальванотермического покрытия гравиметрическим методом и скорости осаждения в электролитах	31
2.3.2 Методика определения толщины гальванотермических покрытий.....	32
2.3.3 Методика определения суммарной рассеивающей способности электролитов при нанесении гальванотермического покрытия.....	32
2.3.4 Определение плотности тока в ячейке Хулла.....	33
2.3.5 Методика определения кислотности электролитов	34
2.3.6 Методика проведения термической обработки для формирования гальванотермического покрытия.....	34
2.3.7 Методика определения адгезии гальванотермического покрытия к стальной подложке.....	35
2.3.8 Методика определения прочности гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М»	35
2.3.9 Методика проведения склерометрии (скретч-тестирования)	35
2.3.10 Методика определения микротвердости гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА.....	37

2.3.11 Методика определения шероховатости гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА.....	37
2.3.12 Методика определения защитных свойств хроматных покрытий.....	37
2.3.13 Методика исследования структуры и химического состава гальванотермического покрытия.....	38
2.3.14 Методика испытания на содержание водорода в стали 30ХГСА после нанесения цинкового покрытия с последующей термообработкой и без термообработки.....	38
2.3.15 Методика испытания низколегированных сталей на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР).....	39
2.3.16 Методика проведения фрактографического анализа.....	40
2.3.17 Методика испытаний на растяжение.....	40
2.3.18 Методика испытания гальванических покрытий на трение.....	42
2.3.19 Методика испытания болтов с гальваническими покрытиями на страгивание.....	44
2.3.20 Методы потенциодинамической поляризации.....	45
2.3.21 Методика ускоренных коррозионных испытаний при воздействии соляного тумана.....	46
2.3.22 Методика натуральных климатических испытаний.....	46
2.3.23 Методика определения коррозионной стойкости гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА в топливе.....	48
2.3.24 Методика испытания образцов с покрытиями в климатической камере.....	49
ГЛАВА 3. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ (РЕЖИМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ (КОЛИЧЕСТВО СЛОЕВ, ИХ ТОЛЩИНА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМООБРАБОТКИ)	50
3.1 Гальванотермическое покрытие.....	50
3.2 Подготовка стальной поверхности перед нанесением гальванотермического покрытия.....	52
3.2.1 Исследование режимов обезжиривания образцов из стали 30ХГСА.....	52
3.2.2 Оценка влияния растворов активации стали 30ХГСА на адгезию первого цинкового слоя.....	54
3.3 Выбор электролита для нанесения первого цинкового слоя гальванотермического покрытия.....	56

3.4 Выбор электролита для нанесения второго оловянного слоя гальванотермического покрытия.....	58
3.4.1 Исследование выхода по току и скорости осаждения оловянных покрытий из различных электролитов.....	58
3.5 Скорость растворения цинка в различных электролитах оловянирования при нанесении второго оловянного слоя гальванотермического покрытия.....	59
3.6 Исследование адгезии и прочности гальванотермического покрытия к стали.....	61
3.6.1 Исследование взаимной адгезии слоёв гальванотермического покрытия толщиной от 6 до 12 мкм.....	61
3.6.2 Определение прочности гальванотермического покрытия к стали 30ХГСА методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М»	62
3.6.3 Определение адгезионной прочности гальванотермического покрытия методом склерометрия (скретч-тестирование) по модели адгезии тонких металлических пленок П. Бенджамина и К. Вивера.....	63
3.7 Исследование микротвердости гальванотермического покрытия толщиной от 6 до 12 мкм.....	64
3.8 Определение суммарной рассеивающей способности электролитов при нанесении гальванотермических покрытий системы цинк-олово.....	65
3.9 Технологическая схема нанесения гальванотермического покрытия системы цинк-олово.....	67
ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ.....	68
4.1 Исследование влияние режима термической обработки на коррозионную стойкость и защитную способность гальванотермического покрытия системы цинк-олово.....	68
4.1.1 Исследование влияния режима термической обработки на рельеф поверхности гальванотермического покрытия.....	76
4.2 Определение защитных свойств хроматных покрытий на гальванических покрытиях до и после термообработки.....	78
4.3 Влияние дополнительной хроматной обработки на коррозионную стойкость и защитную способность гальванотермических покрытий.....	79
4.4 Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов и промышленной атмосфере г. Москвы.....	86

4.5 Особенности формирования диффузионного слоя Fe-Zn-Sn на границе гальванотермического покрытия системы цинк-олово и стали 30ХГСА с высокой защитной способностью.....	97
4.5.1 Коэффициенты диффузии при электроосаждении и после термообработки.....	101
4.6 Сравнительные испытания образцов с гальванотермическими покрытиями системы цинк-олово на коррозионную стойкость в топливе ТС1.....	105
4.7 Сравнительные испытания в климатической камере образцов из стали 30ХГСА с оловянным и гальванотермическими покрытиями.....	107
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ЦИНК-ОЛОВО НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 30ХГСА	109
5.1 Испытание на водородное охрупчивание стали 30ХГСА с цинковым покрытием.....	109
5.2 Исследование влияние технологии нанесения гальванотермического покрытия на механические свойства образцов из стали 30ХГСА.....	110
5.3 Исследование влияние технологии нанесения гальванотермического покрытия на ЗХР образцов из стали 30ХГСА	112
5.4 Фрактографический анализ стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями после механических испытаний на ЗХР.....	113
5.5 Сравнительные испытания на трение гальванотермического и других гальванических покрытий.....	115
5.6 Сравнительные испытания на страгивание болтов М6 из стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями и кадмиевым покрытием.....	119
ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Динамичное развитие ключевых отраслей промышленности (авиа-, судо-, машиностроения и приборостроения) обуславливает всё более высокие запросы к характеристикам гальванических покрытий. Особенно остро стоит необходимость в повышении их коррозионной стойкости (КС). Кроме того, для эксплуатации различных механизмов требуются износостойкие покрытия с малым коэффициентом трения (КТ).

Наиболее широко для защиты от коррозии низколегированных углеродистых сталей применяются цинковые и кадмиевые покрытия. Их эффективность обусловлена анодным характером защиты: обладая более электроотрицательным потенциалом, чем железо, эти металлы, растворяясь первыми, обеспечивают длительную катодную защиту стали даже при повреждении покрытия. Однако в условиях морской атмосферы цинк демонстрирует недостаточную КС и ограниченную защитную способность (ЗС). Поэтому для стальных изделий, эксплуатируемых в таких средах, традиционно использовалось кадмиевое покрытие. Ключевым препятствием для его применения является высокая токсичность соединений кадмия, что регулируется европейским регламентом REACH (1907/2006), строго ограничивающим оборот подобных материалов. Таким образом, поиск альтернативы, лишённой токсичности кадмия и превосходящей по стойкости цинк, привёл к разработке покрытий на основе цинковых сплавов (таких как Zn-Ni, Zn-Sn, Zn-Co). Эти композиции, появившиеся в конце XX века, сочетают в себе экологическую безопасность и повышенную коррозионную стойкость.

Зарубежные исследования, например, компании Master Lock Company, показали, что покрытия гальваническими сплавами Zn-Ni, Sn-Zn по защитным свойствам приближаются к кадмиевым гальваническим покрытиям (защитные свойства – 600-840 ч при испытаниях в камере соляного тумана (КСТ)). Технология осаждения сплавов предъявляет высокие требования к культуре производства. Это связано с тем, что качество покрытий критически зависит от множества взаимосвязанных параметров: плотности тока, температуры и гидродинамики электролита, длительности процесса, геометрической сложности деталей, их расположения в ванне, а также от режимов анодного процесса. Однако, несмотря на разработки, большинство таких гальванических сплавов и сопутствующих технологий так и остались в рамках лабораторных исследований, не найдя широкого промышленного применения. Ключевым сдерживающим фактором является низкий уровень автоматизации гальванических процессов, который не позволяет надёжно контролировать и воспроизводить столь многофакторную технологию в производственных условиях.

В научной литературе описаны подходы к улучшению КС и продлению ЗС цинковых покрытий путём их модификации. Один из методов предполагает нанесение подслоя из другого

металла (например, никеля или олова) перед цинкованием с последующей термодиффузионной обработкой. Это позволяет сформировать межфазный диффузионный слой, который повышает адгезию между слоями и, как следствие, общие защитные характеристики системы.

Например, в патенте США № 6613452 описано двухслойное покрытие для защиты стали от коррозии и водородного охрупчивания. Его структура включает: внутренний слой (например, никель), электрохимически близкий к основе, и внешний анодный слой ($\geq 50\%$ цинка). Технология предусматривает термическую обработку для создания диффузионного промежуточного слоя толщиной около 2 мкм. Лабораторные испытания показывают, что такое покрытие выдерживает 300–310 часов в КСТ, при этом ЗС обеспечивается преимущественно верхним цинковым слоем.

Однако данное решение имеет существенные недостатки. Низкая взаимодиффузия никеля и цинка приводит к формированию слишком тонкого и неоднородного межфазного слоя. Высокая пористость никелевого подслоя и его сплава с цинком становится причиной локальных разрушений покрытия, ускоренной коррозии цинка и, в конечном итоге, повреждения стальной основы.

Аналогичные проблемы характерны и для способа, описанного в канадском патенте № 1211407 от 16.09.1986 на сталь наносятся сначала цинковое, затем оловянное покрытия, после чего деталь подвергается термообработке (ТО) при температуре плавления олова. По данной технологии получается покрытие, состоящее из механической смеси цинка с фазой эвтектического состава. ЗС покрытия определяется фазой сплава заэвтектического состава, хаотично распределённой в слое цинка, и соответствует от 310 до 330 ч в КСТ.

В Российском химико-технологическом университете (РХТУ) им. Д.И. Менделеева был разработан метод формирования защитного покрытия на основе гальванотермического сплава цинк-олово. Технология включает следующие этапы: на цинковое покрытие наносится иммерсионный слой олова толщиной до 2 мкм, после чего проводится ТО при 190°C. В результате диффузии на поверхности формируется тонкий слой (до 0,8 мкм) интерметаллического сплава, обладающего улучшенными защитными характеристиками.

Ключевой особенностью данного метода является неравномерное распределение компонентов по толщине: слой сплава (менее 1 мкм) локализован исключительно на поверхности, в то время как основная масса покрытия остаётся нелегированной.

На начальном этапе эксплуатации, до появления продуктов «белой» коррозии, его ЗС действительно превышает аналогичный показатель для кадмиевых покрытий. Однако после начала коррозионного процесса общая долговечность системы определяется свойствами основного цинкового слоя, который лишь незначительно усилен тонкой эвтектической фазой на

поверхности. Это подтверждается результатами испытаний в КСТ, где покрытие демонстрирует срок службы до 800 ч.

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 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 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 натуральных испытаний.

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

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;
- ЗС покрытий в зависимости от ТО.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что двухступенчатый режим ТО (150°C, 2 ч + 210°C, 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 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 термической обработки. Определены зависимости изменения функциональных свойств (адгезия, КТ), 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 КТ, 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, КТ, 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Морфология и коррозионная стойкость

Прогнозирование ресурса и надёжности сложных технических систем требует учёта изменения прочностных характеристик материалов во времени под влиянием климатических факторов, механических нагрузок, а также атмосферных аэрозолей, содержащих сульфат- и хлорид-ионы. Коррозионное разрушение материалов является одной из основных причин аварий на транспорте, в промышленности и жилищно-коммунальном хозяйстве [1]. Таким образом, задача повышения надёжности и долговечности машин и механизмов, экономии материалов и ресурсов напрямую связана с обеспечением эффективной антикоррозионной защиты деталей и конструкций [2-6].

Эксплуатация стальных крепёжных деталей сопряжена с рядом коррозионных проблем, ключевыми из которых являются атмосферная, гальваническая и щелевая коррозия. Например, при сборке узлов из высокопрочной стали и алюминиевых сплавов в присутствии электролита возникает гальваническая пара. Значительная разница электрохимических потенциалов этих металлов резко интенсифицирует электрохимическую коррозию более активного материала (обычно алюминия).

Щелевая коррозия развивается в узких зазорах между крепёжным элементом и скрепляемыми листами. Её механизм (рисунок 1 [7]) обусловлен разницей концентрации растворённого кислорода в объёме электролита и внутри щели. Снаружи, где доступ кислорода свободен, протекает катодная реакция восстановления кислорода. Внутри замкнутого пространства, испытывающего кислородное голодание, локализуется анодный процесс растворения металла. Это приводит к интенсивному локальному разрушению, проявляющемуся в виде глубоких коррозионных язв [3].

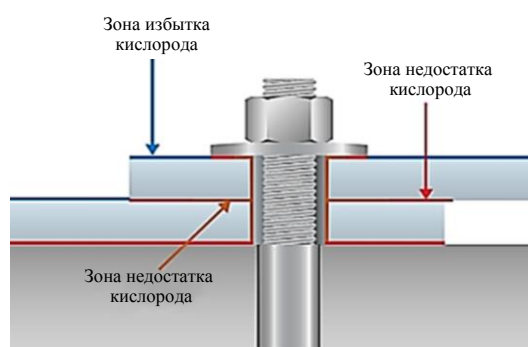


Рисунок 1 – Возможные участки образования щелевой коррозии на крепёжных элементах

Для продления срока службы и защиты стальных крепёжных деталей от коррозии применяются многофункциональные поверхностные покрытия. Эти покрытия должны обладать комплексом свойств: высокой коррозионной стойкостью, устойчивостью к механическим повреждениям (например, царапинам) и низким КТ для обеспечения удобства и надёжности

монтажа. Немаловажными требованиями также являются экологическая безопасность как самого материала покрытия, так и технологического процесса его нанесения, а также экономическая целесообразность.

В настоящее время наиболее распространёнными решениями для крепёжных изделий являются металлические покрытия на основе кадмия, цинка, его сплавов, а также многослойные системы. Классическим методом их нанесения остаётся электрохимическое осаждение [3].

1.1.1 Применение кадмия и его токсическое действие

Несмотря на высокую токсичность и экологическую опасность, кадмиевые покрытия по-прежнему остаются основным способом защиты стальных деталей в авиационной технике. Кадмий классифицируется как канцероген и особо опасное вещество первого класса (ПДК 0,05/0,01 мг/м³) [8], а его применение в Европе строго ограничено регламентом REACH (1907/2006).

Поиск альтернативы кадмию ведётся в России и мире многие годы [9, 10]. Ключевой проблемой является то, что ни один из существующих металлических покрытий не обеспечивает сопоставимой с кадмием ЗС в хлоридсодержащих средах, особенно при наличии сквозных дефектов (пор, царапин), оголяющих стальную основу [3].

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 КС и непродолжительная ЗС.

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.

1.1.2 Внешний вид, морфология и пористость покрытий сплавами

Гальванические слои обычно характеризуются высокой плотностью и компактностью. Их структура определяется условиями проведения процесса и методом нанесения. Скорость осаждения, а также равномерность, пористость и твёрдость покрытия зависят от состава электролита, силы тока, перемешивания, уровня pH и температуры. Повышение силы тока или температуры ускоряет осаждение. Тем не менее, превышение скорости сверх критического предела для конкретного раствора ведёт к формированию рыхлого и шероховатого слоя. Структура цинк-никелевых покрытий зависит от их состава: рост доли никеля способствует уменьшению размера зерна. Микроструктура сплавов Zn–Ni с разной концентрацией никеля показана на рисунке 2. С увеличением содержания никеля покрытие светлеет, становится более однородным и мелкокристаллическим [3].

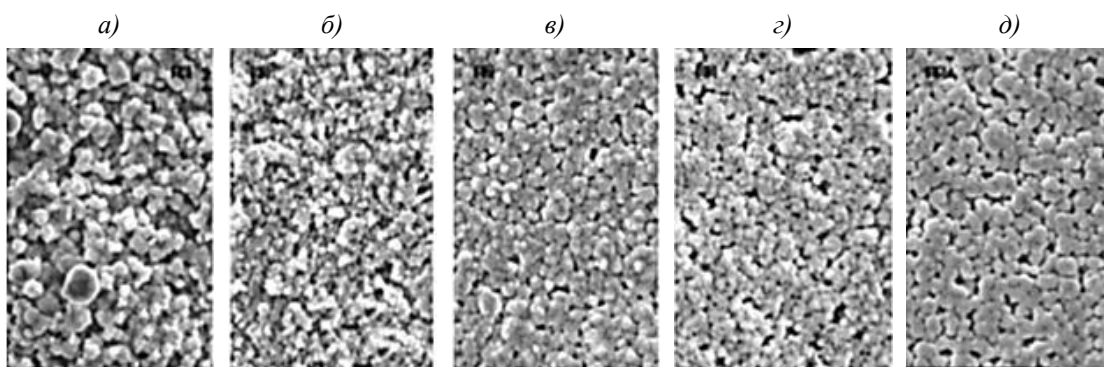


Рисунок 2 – Микроморфология покрытий из цинково-никелевых сплавов с различным содержанием никеля, % (по массе): 6,49 (а), 10,09 (б), 12,25 (в), 13,13 (г) и 15,08 (д)

Плотность тока является ключевым параметром, определяющим морфологию поверхности цинк-никелевых покрытий. Динамика изменения их структуры в зависимости от этой величины иллюстрируется рисунком 3. При возрастании плотности тока в диапазоне от 30 до 48 мА/см² на покрытиях Zn–Ni формируются субмикронные поры (менее 1 мкм) и отдельные сквозные микротрещины. Последующая термическая обработка при 200 °С в течение 24 часов приводит к увеличению количества трещин. При этом в образцах, полученных с меньшей плотностью тока, наблюдаются более крупные и выраженные микротрещины (рисунок 4 а) [3].

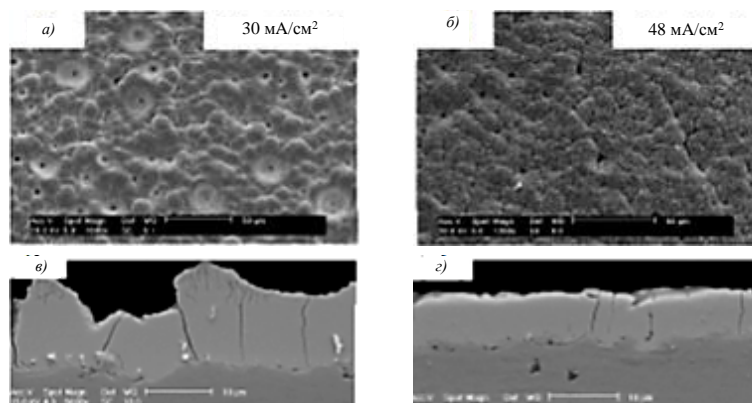


Рисунок 3 – Морфология поверхности (а, б) и поперечное сечение Zn–Ni покрытия (в, г), осажденного при плотности тока 30 (а, в) и 48 мА/см² (б, г) и пассивированного трехвалентным хромом [11]

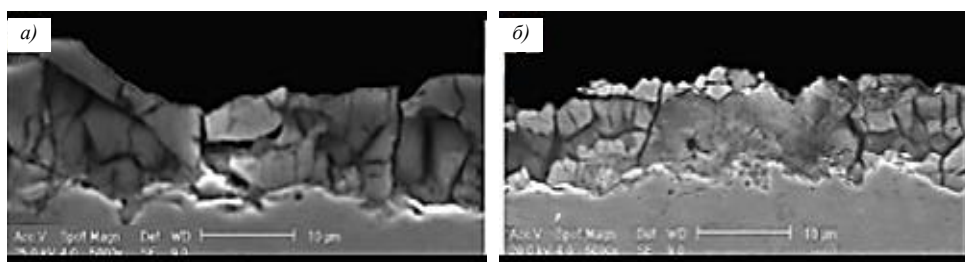


Рисунок 4 – Шлиф покрытия Zn–Ni, осажденного при плотности тока 30 (а) и 48 мА/см² (б) после термической обработки при температуре 200 °С в течение 24 ч

Морфологию поверхности и концентрацию никеля в покрытии при электроосаждении можно регулировать с помощью органических добавок, включая глицин, триэтиламин, полиамины и глицерин. Решающее влияние на состав сплава оказывает соотношение концентраций ионов цинка и никеля $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ в электролите, что позволяет получать покрытия с массовой долей никеля от 8 до 75%. Согласно данным [12], повышение температуры электролитической ванны до 60 °С также способствует максимальному росту толщины цинк-никелевого покрытия.

Аналогичное влияние состава на морфологию наблюдается и для цинк-кобальтовых (Zn–Co) покрытий: увеличение доли кобальта уменьшает размер кристаллов и повышает шероховатость. Результаты РФА выявили в этих покрытиях крупные сквозные поры круглой формы диаметром до 200 мкм (рисунок 5). Примечательно, что границы пор обогащены кобальтом, в то время как сами полости лишены металлического осадка. Округлая геометрия данных дефектов позволяет связать их формирование с катодным выделением водорода и удержанием газовых пузырьков на растущей поверхности [3]. Формирование дефектов в покрытии объясняется особенностями начальной стадии электроосаждения, на которой преобладают катодное восстановление ионов Co^{2+} и выделения H_2 . Наличие приграничного слоя, обогащённого кобальтом (что было установлено методами эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и электронно-зондового микроанализа), является прямым следствием этого процесса в условиях высокого pH. Низкое перенапряжение выделения водорода на кобальте способствует зарождению газовых пузырьков именно на этих участках. После их образования дальнейший рост покрытия не устраняет дефекты, поскольку осаждение цинка кинетически более благоприятно на уже существующем слое цинка, чем на поверхности кобальта или железа. В результате формируются стабильные сквозные поры, регистрируемые при исследованиях.

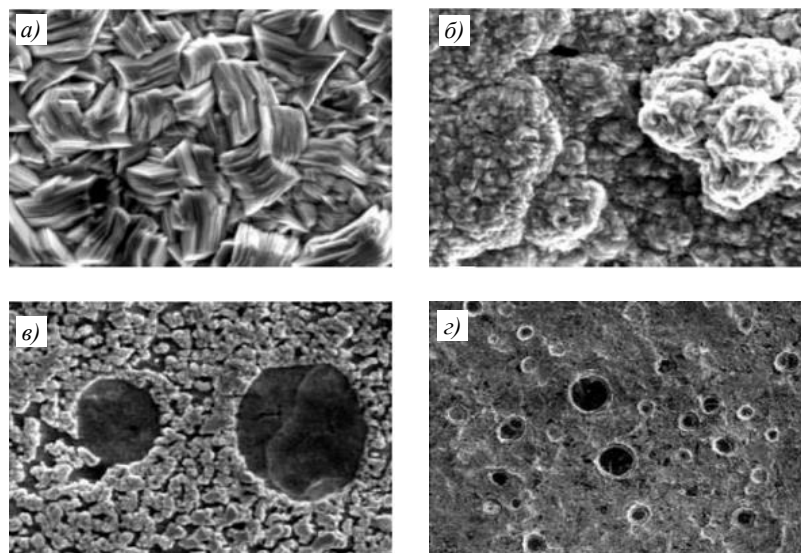


Рисунок 5 – Электронное изображение (*а, б* – $\times 5000$) в режиме обратноотраженных электронов морфологии покрытий цинкового (*а*) и цинк-кобальтового сплава (*б*; 3,6% (по массе) Co), а также растровая электронная микроскопия (*в, г* – $\times 2000$) круглых отверстий в покрытии цинк-кобальтового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

Повышенный уровень pH электролита существенно подавляет движущую силу реакции выделения водорода, что на начальной стадии электроосаждения смещает баланс в сторону преимущественного восстановления кобальта. В результате покрытия, сформированные в более кислой среде (pH = 2), характеризуются равномерным распределением кобальта по всей своей толщине. Напротив, при высоких значениях pH наблюдается выраженная градиентная неоднородность: обогащённые кобальтом слои концентрируются в приграничной зоне со стальной подложкой, тогда как у поверхности его содержание падает до уровня, характерного для низкощелочных условий [13].

Морфология и состав оловянно-цинковых (Sn–Zn) покрытий определяются тремя основными факторами: содержанием металлов в осадке, составом электролита и режимом осаждения. В отличие от исторически применявшихся, но малопопулярных в промышленности цианидных ванн [14], в исследовании [15] использовался слабощелочной сульфатно-пирофосфатный электролит. Его ключевыми компонентами являлись соли металлов — сульфат олова(II) (95,5% (по массе) SnSO_4) и сульфат цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — с добавлением комплексообразователя, пирофосфата калия (98% (по массе) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Эксперименты выявили прямую зависимость состава покрытий от параметров процесса. Так, рост плотности тока и концентрации цинка в электролите пропорционально увеличивал массовую долю цинка в покрытии. Например, изменение плотности тока с 1 до 5 А/дм² в сочетании с определённым составом ванны привело к приросту содержания цинка примерно на 20% (по массе). Аналогично, повышение массовой доли олова в электролите с 30% до 65% (по

массе) при постоянной плотности тока увеличивало содержание олова в покрытии до ~35% (по массе).

Для всех исследованных плотностей тока осаждение при температурах 40 °С и 60 °С сопровождалось снижением доли олова в покрытии по мере роста тока. Вероятной причиной этого является более высокая скорость диссоциации пирофосфатного комплекса цинка по сравнению с комплексом олова, что смещает конкуренцию металлов в пользу цинка при ускорении процесса. Кроме того, увеличение плотности тока снижало катодный выход по току для всех изученных составов электролита.

Исследование методом растровой электронной микроскопии показало, что покрытия Sn–Zn обладают плотной мелкозернистой структурой. Однако увеличение содержания цинка в покрытии способствует переходу к более грубой и шероховатой кристаллической морфологии, что иллюстрирует рисунок 6.

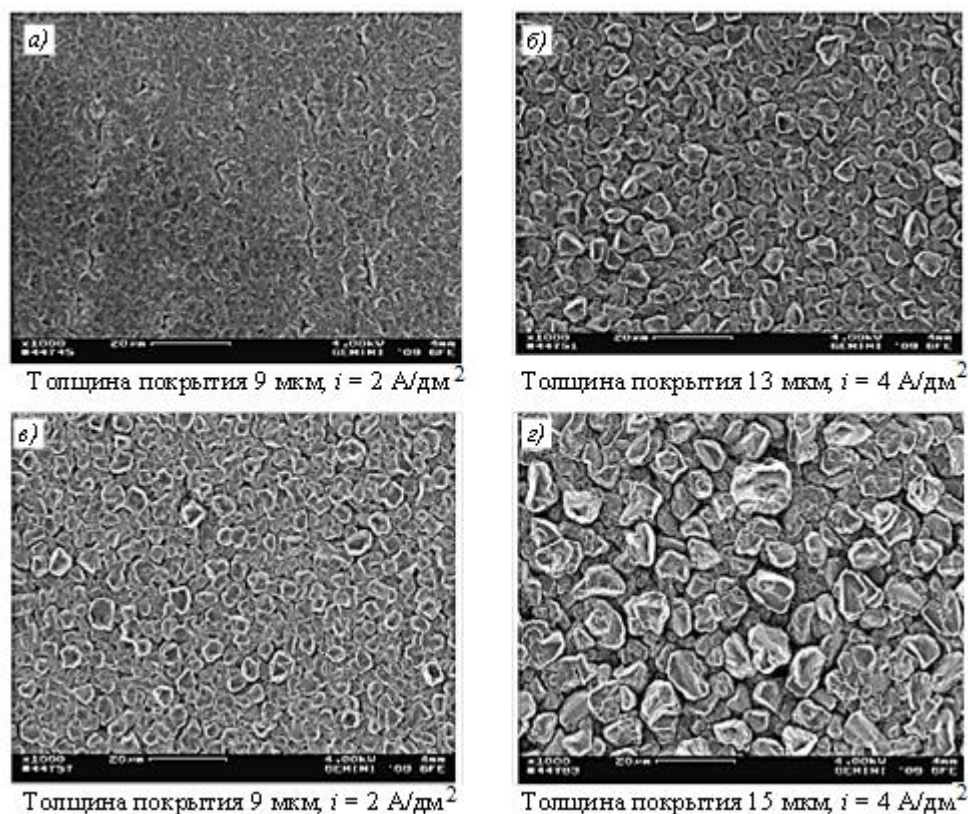


Рисунок 6 – Растровая электронная микроскопия ($\times 1000$) покрытий Sn–Zn, полученных при разной плотности тока (i) из электролита с 0,05 моль/л Sn; 0,1 (а, б) и 0,2 моль/л (в, г) Zn; 0,375 (а, б) и 0,625 моль/л (в, г) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 1 г/л желатина при рН=9,3 (60 °С, 20 мин)

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии покрытия системы Sn–Zn демонстрируют наличие множества изолированных оловянных гранул на фоне цинковой основы. Наблюдаемое распределение фаз указывает на протекание нерегулярного механизма

соосаждения, в ходе которого осаждение цинка на стальную подложку опережает осаждение олова [3].

1.1.3 Адгезия и однородность толщины

Несмотря на то, что гальванические покрытия обычно демонстрируют высокую адгезионную прочность и равномерность толщины, практические исследования могут выявлять отклонения. Например, при анализе кадмиевых и Zn–Ni покрытий на автомобильном крепеже было отмечено существенное варьирование толщины по всей поверхности деталей. Предполагается, что данная неоднородность связана с распределением электрического потенциала вдоль изделия в ходе электроосаждения. Важно отметить, что, несмотря на наблюдаемую нерегулярность толщины и состава, адгезия покрытий к подложке оставалась удовлетворительной [12].

Влияние химического состава на свойства покрытий подтверждается сравнительными исследованиями. Так, было показано, что Zn–Co покрытия обладают менее прочным сцеплением с основой, чем чистые цинковые [13]. В то же время для сплавов системы Sn–Zn с содержанием олова (48–52) % (по массе), нанесённых из малотоксичного электролита на основе молочной кислоты, были зафиксированы высокие значения адгезионной прочности [16].

Таким образом, ключевые эксплуатационные характеристики покрытий — их морфология, микроструктура, адгезия и равномерность толщины — напрямую определяются условиями процесса осаждения (режимами, составом электролита) и в конечном итоге формируют комплекс служебных свойств готового покрытия.

1.1.4 Коррозионная стойкость

Для антикоррозионной защиты крепежа из низколегированных сталей традиционно применяются цинковые и кадмиевые покрытия. Их эффективность основана на анодном принципе: обладая более электроотрицательным потенциалом, чем железо, эти металлы в паре со сталью растворяются первыми, обеспечивая электрохимическую защиту даже при локальных повреждениях покрытия. Однако в связи с доказанной токсичностью кадмия его использование в промышленности было законодательно ограничено, начиная с 1980-х годов [12].

Широкое применение цинковых покрытий во всех типах атмосфер (от сельской до морской) обусловлено их надёжностью, которая напрямую коррелирует с толщиной слоя. Стандартной практикой для продления срока службы и оптимизации затрат является нанесение на цинк конверсионного хроматного покрытия на основе Cr(III) или Cr(VI) [17]. Однако в связи с признанной экотоксичностью шестивалентного хрома (Cr(VI)), особенно в европейских и американских нормативах, от его использования отходят. В качестве эффективной альтернативы для сохранения высокого уровня коррозионной стойкости предлагается технология

бесхроматного пассивирования с последующим нанесением герметизирующего верхнего слоя [12].

Коррозионная стойкость цинковых покрытий определяется не только толщиной, но также их химическим составом и микроструктурой. Одним из эффективных способов её повышения является легирование другими металлами. Исследования систем Zn–Fe, Zn–Ni, Zn–Co и Sn–Zn показали, что такие сплавы обеспечивают более высокую защиту по сравнению с чистым цинком. Сохраняя анодный характер по отношению к стали, они при этом корродируют в агрессивной среде медленнее, чем цинк [18]. Сравнительные данные по скорости коррозии ряда легированных цинковых покрытий (с хроматной пассивацией) в условиях солевого тумана представлены в таблице 1 [3,19].

Таблица 1 – 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	

Согласно табличным данным, цинк-железное покрытие обладает наименьшей КС по сравнению с Zn–Ni и Zn–Co аналогами.

Наилучшие результаты демонстрируют Zn–Ni покрытия. Их высокая КС объясняется уникальным фазовым составом и преобладанием базисных плоскостей с высокой плотностью упаковки кристаллов. Например, оптимальными характеристиками обладает покрытие с ~19 % (атомн.) Ni, содержащее интерметаллид γ -Ni₅Zn₂ [12].

Цинк-кобальтовые системы (Zn–Co и Zn–Co–Fe с массовой долей Co до 32% и 40% (по массе) соответственно) также исследовались на высокопрочной стальной подложке. Покрытия Zn–Co–Fe с содержанием Co >30% (по массе) превосходят по ЗС как чистый цинк, так и составы с низким (<7% (по массе)) содержанием кобальта. Однако в системах с 34–40% (по массе) Co, испытанных в 3,5% растворе NaCl, из-за высокой доли кобальта потенциал покрытия смещается в благородную область относительно стали, что приводит к утрате анодного защитного эффекта [12].

Крепёжные детали с покрытиями Sn–Zn (50–90% (по массе) Sn) характеризуются повышенной коррозионной стойкостью и термостабильностью [20]. В частности, покрытие

80Sn–20Zn в % (по массе), нанесённое из бесцианидного щелочного электролита, показало лучшую КС, чем кадмиевое и покрытие 78Zn–12Ni в % (по массе) [21]. Рентгенофлуоресцентный анализ выявил механизм селективной коррозии: в процессе испытаний цинк полностью растворялся, оставляя на поверхности слой олова.

Сплавы Zn–Sn также демонстрируют в 5 раз большую долговечность по сравнению с чистым цинком при испытаниях в солевом тумане (до 1500 часов против 300) [22].

Для работы в экстремально агрессивных средах разработаны многослойные системы, формируемые последовательным осаждением сплавов на основе Ni, Zn, а также слоёв Cu, Ni и Cr. Их защитная эффективность сопоставима с покрытиями, использующими кадмиевый подслоя [22].

Одним из перспективных направлений является модификация цинковых покрытий путём нанесения подслоев других металлов (например, Ni или Sn) с последующей термодиффузионной обработкой. Предполагается, что при температуре ~500 °С в инертной атмосфере (в течение > 4 ч) происходит взаимная диффузия, формирующая пористый межфазный слой. Это повышает адгезию, сплошность и эквипотенциальность покрытия, а также снижает риск наводороживания стали за счёт подавления катодного выделения водорода. Экспериментально подтверждено, что такая система (например, подслоя Ni + комбинированный слой Ni/Zn) обеспечивает комплексную защиту [23].

Альтернативные технологические решения включают: гальваническое нанесение последовательных слоёв Zn и Sn с последующей пассивацией солями хрома и кратковременным (до 10 с) отжигом выше температуры плавления олова (300–400 °С) для снижения пористости [24]; и гальванотермический метод: на гальванический цинк наносят иммерсионное олово толщиной менее 1 мкм, после чего проводят двухступенчатый отжиг (140–160 °С, 4 ч + 180–200 °С, >2 ч) для равномерного распределения олова по поверхности цинка и повышения защитных свойств [25] или на цинк наносят иммерсионное олово толщиной до 2 мкм, после чего проводят ТО по режиму (190±5°С, 150±5 мин), обеспечивающей формирование поверхностного сплава Zn-Sn толщиной до 0,8 мкм, содержащего от 80 до 60 % олова [4].

Несмотря на экологичность и перспективность, разработанные покрытия на основе систем Zn–Sn и многослойные структуры в большинстве случаев всё ещё уступают по ЗС традиционному кадмиевому покрытию [3].

Помимо химического состава, определяемого легирующими элементами (Ni, Co, Sn и др.), на ЗС цинковых покрытий существенно влияет их морфология. Для обеспечения максимальной защиты покрытия должны обладать плотной, однородной и гладкой поверхностью. Шероховатость, напротив, способствует электрохимической неоднородности, что

может инициировать очаговую (локальную) коррозию [12]. Например, микропористая структура Zn–Ni покрытия ускоряет диффузию агрессивных сред к подложке и увеличивает скорость коррозии цинка. Однако образующиеся продукты коррозии зачастую выполняют пассивирующую функцию, создавая дополнительный барьер для дальнейшего разрушения. Благодаря этому комплексному эффекту покрытия Zn–Ni демонстрируют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с покрытиями на основе Zn, Cd и Cd–Ti.

Цинк остаётся доминирующим материалом для защиты стального крепежа, в первую очередь благодаря своему анодному поведению по отношению к железу. Легирование такими элементами, как Ni, Co, Fe, Sn и Al, является эффективным методом повышения коррозионной стойкости цинковой основы. При этом защитные свойства определяются не только толщиной слоя, но и его морфологией и микроструктурой. Финишное конверсионное покрытие, которое обычно наносится на крепёжные изделия, служит для дополнительного увеличения срока их службы.

Таким образом, анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод, что наиболее перспективной бескадмиевой альтернативой являются многокомпонентные системы на основе цинка, легированного никелем, кобальтом, оловом или железом, либо комбинированные многослойные покрытия с участием этих элементов.

1.2 Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики

Согласно научным источникам, сочетание коррозионной среды и механических нагрузок приводит к значительной интенсификации разрушения материалов. Коррозионные дефекты (питтинги) выступают концентраторами напряжений, снижая остаточную прочность, а водородное охрупчивание ускоряет усталостное разрушение. При синергетическом воздействии агрессивной среды и нагрузки изменяется не только усталостная долговечность, но и кинетика роста трещин [1].

Прогресс в машиностроении, особенно в авиационной отрасли России, невозможен без разработки материалов с улучшенными служебными свойствами и технологий их обработки [26]. Исследования ВИАМ последних лет позволили рекомендовать для авиадеталей высокопрочные мартенситостареющие стали с пределом прочности свыше 1570 МПа [27-29]. Однако испытания показали, что эти стали требуют обязательной защиты от атмосферной коррозии.

В условиях ужесточения требований к оборудованию (рост нагрузок, температур, агрессивности среды) повышение эксплуатационных показателей достигается модификацией свойств поверхности. Это реализуется либо специальной обработкой материала [30-34], либо нанесением покрытий с высокими характеристиками (износостойкость, твёрдость, КС и др.) [35-37], что также способствует экономии ресурсов.

Крепёжные детали обеспечивают структурную целостность технических систем. От них требуется обеспечить срок службы от 30 до 50 лет в строительстве [38] и от 10 до 20 лет в авиа- и автомобилестроении [39]. Для этого в условиях коррозионного воздействия применяются металлические покрытия. Ключевой проблемой для покрытых высокопрочных сталей является водородное охрупчивание, приводящее к хрупкому разрушению при напряжениях ниже предела текучести [40].

Эксплуатационные и монтажные характеристики покрытий (адгезия, трение) критически важны. Они влияют на целостность соединений при сборке и создаваемые напряжения [41]. Кадмиевые покрытия долгое время ценились за исключительную КС и фрикционные свойства [42, 43], но из-за токсичности их применение было ограничено [12]. Поиск замены показал, что цинк и его сплавы (Zn-Ni, Zn-Fe) уступают кадмию по смазывающей способности, что требует применения дополнительных смазок для обеспечения надёжного и повторяемого затягивания. Наибольшую эффективность в снижении КТ показали твёрдые смазки (керамическая паста) [42].

Исследования [44] демонстрируют, что при использовании вторичной смазки соотношение «крутящий момент/напряжение» для покрытий на основе Zn-Ni и Zn-Ni₂ становится сопоставимым с кадмиевым покрытием. При этом покрытие Zn-Ni₂ со смазкой показывает аналогичный кадмиевому покрытию КТ, в то время как Zn-Ni имеет более высокий КТ.

1.2.1 Фрикционные характеристики

Исследование фреттинг-износа по схеме «палец–пластина» для электроосаждённых покрытий (Zn-Ni, Zn, Cd, Cd-Ti) показало, что цинк-никелевое покрытие обладает наилучшей адгезионной износостойкостью благодаря прочной связи с подложкой [45]. На начальном этапе испытаний для всех образцов наблюдалось образование наволакивания, стабильность которого определяется фрикционными характеристиками покрытия. При отсутствии начальной смазывающей способности КТ для покрытий Zn-Ni с низким водородным охрупчиванием составил 0,47–0,55. Этот показатель сопоставим с КТ кадмиевых покрытий (0,4–0,7) в течение первых 500 циклов, пока сохраняется плёнка фрикционного переноса. В аналогичных условиях цинковое покрытие демонстрировало более высокий КТ (0,8–0,85), который снижался до 0,5 после разрушения плёнки переноса.

Сравнение трибологического поведения покрытий Zn и Zn-Ni с разным содержанием никеля [46] выявило оптимальный состав — Zn-14% (по массе) Ni, обеспечивающий минимальные потери на износ и наименьший КТ. Микротвёрдость чистого цинка составляет ~45 HV. При увеличении содержания Ni в сплаве с 11 до 17% (по массе) микротвёрдость возрастает с 226 до 293 HV, что в определённом диапазоне повышает износостойкость. Однако дальнейший

рост твёрдости до 293 HV приводит к её снижению. Средние значения КТ составили: Zn — 0,98; Zn–11% (по массе) Ni — 0,65; Zn–14% (по массе) Ni — 0,53; Zn–17% (по массе) Ni — 0,86.

Объяснение этой зависимости связано с двумя факторами. С одной стороны, увеличение твёрдости уменьшает реальную площадь контакта, снижая трение. С другой — при содержании Ni 17% (по массе) рост остаточных напряжений и плотности микротрещин вызывает отслоение частиц покрытия, которые начинают действовать как абразив, повышая КТ. Исследование [47] подтвердило, что мелкозернистая равноосная структура покрытия Zn–14% (по массе) Ni обеспечивает наилучшую износостойкость и минимальный КТ по сравнению с покрытиями Zn и Zn–8% (по массе) Ni.

Покрyтия Sn–Zn были первоначально разработаны как нетоксичная альтернатива кадмиевым покрытиям и характеризуются благоприятными фрикционными свойствами, что особенно важно для крепёжных изделий [48].

Сравнительные испытания на трение скольжения [20] показали следующие значения КТ:

- Кадмиевое покрытие (Cd): 0,11
- Оловянно-цинковое покрытие (80% (по массе) Sn–20% (по массе) Zn): 0,14
- Цинк-никелевое покрытие (78% (по массе) Zn–12% (по массе) Ni): 0,20

Таким образом, по фрикционным характеристикам покрытие Sn–Zn значительно ближе к кадмиевому, чем покрытие Zn–Ni.

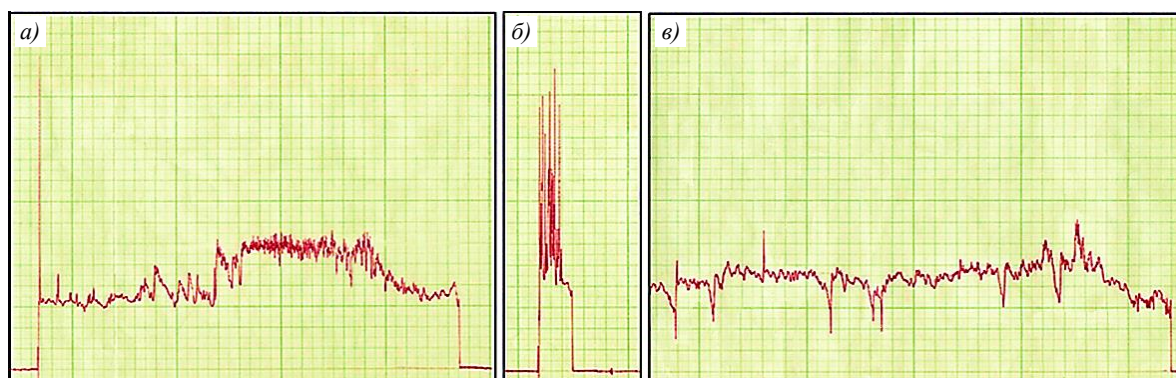


Рисунок 7 – Профили трения скольжения покрытий системы Sn–20% (по массе) Zn (а), кадмиевого (б) и системы Zn–12% (по массе) Ni (в) за 24 с/см

На рисунке 7 представлены фрикционные характеристики при трении скольжении для оловянно-цинкового (20% (по массе) Zn), кадмиевого и цинк-никелевого (12% (по массе) Ni) покрытий. Профили показывают, что начальная сила трения для пары с покрытием Sn–Zn относительно невысока после короткого периода приработки. Полное заклинивание вследствие износа покрытия Sn–Zn наступает лишь после продолжительного испытания, тогда как для цинк-никелевого покрытия заклинивание происходит практически мгновенно.

Кадмиевое покрытие демонстрирует промежуточное поведение: развиваемая сила трения несколько ниже, чем у пары Sn–Zn, а полное заклинивание, как и в случае Sn–Zn, возникает только после длительного тестирования. Предполагается, что износ кадмиевого покрытия в процессе трения способствует смазыванию контакта со стальным контртелом.

Исследования [49, 50] установили, что износостойкость 15-микронного покрытия Sn–Zn с содержанием цинка 48–52% (по массе) при нагрузке 0,1 Н на 60% превышает аналогичный показатель для чистого оловянного покрытия. Количество циклов возвратно-поступательного движения до износа на 1 мкм толщины составило 1600 для покрытия Sn–Zn против 1000 циклов для оловянного.

В таблице 2 [50] приведены результаты оценки антифрикционных свойств оловянных, цинковых и оловянно-цинковых покрытий (с 15–20% (по массе) Zn и 48–52% (по массе) Zn), нанесённых из пирофосфатного и кислого лактатного электролитов, в паре с бронзовым цилиндром при нагрузке 0,49 Н. Покрытия Sn–Zn характеризуются наименьшими значениями силы и КТ, а также более коротким временем приработки по сравнению с цинковым покрытием.

Данные свидетельствуют о преимуществе покрытий Sn–Zn, осаждённых из кислого лактатного электролита (как с 15–20% (по массе), так и с 48–52% (по массе) Zn), перед покрытиями аналогичного состава (15–20% (по массе) Zn), полученными из пирофосфатного электролита.

Таблица 2 – Антифрикционные свойства покрытий на основе олова, цинка и сплава олово-цинк

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

Для улучшения КС и трибологических свойств гальванических покрытий были разработаны комбинированные (двух- и многослойные) системы для крепежных изделий. В патентах [51, 52] описана структура, в которой базовым слоем служит сплав Ni–Zn, поверх которого наносится слой чистого цинка, а завершающим — сплав Zn–Ni. Другой предложенный вариант включает подслой на основе никеля, промежуточный слой из сплава Zn–Ni и внешнее органическое покрытие.

Согласно патенту [53], предлагается наносить первый слой из никеля и хрома для обеспечения коррозионной защиты и декоративного вида, а второй слой — цинковое покрытие, целью которого является улучшение соотношения «крутящий момент/напряжение» при затяжке [6].

1.2.2 Водородное охрупчивание

Водородное охрупчивание (ВО) — это вид разрушения высокопрочных сталей по границам зерен, вызванный диффузией водорода и происходящий при напряжениях, значительно ниже предела текучести материала. Атомы водорода могут проникать в подложку из раствора или газовой фазы непосредственно в процессе гальванического нанесения покрытия и оставаться в стали после его завершения [44]. Хотя для удаления (десорбции) внедренного водорода стандартно применяется последующая ТО (отжиг), исследования [54-56] демонстрируют ее ограниченную эффективность. Зафиксированы случаи разрушения крепежных деталей с покрытиями Zn [57], Cd [58] и Sn-Zn [59] из-за ВО даже после проведения отжига.

Исследования эффективности отжига для различных покрытий.

Цинковые покрытия: исследование [59] влияния отжига (204°C, 4 ч) показало, что в цинковом слое до и после ТО соответственно оставалось 86% и 75% исходного водорода. В стали под покрытием после 4 и 8 часов отжига удалялось лишь около 23% и 30% водорода, часть которого при этом мигрировала вглубь. В отличие от этого, в непокрытых образцах водород удалялся полностью за 4 часа. Результат свидетельствует, что само покрытие выступает барьером для десорбции водорода.

Кадмиевые и цинк-кобальтовые покрытия: в работе [60] показано, что отжиг при 200°C в течение 24 ч полностью восстанавливал механические свойства стали с кадмиевым покрытием, тогда как для системы Zn-Co даже 48-часовой отжиг был недостаточен. Авторы отмечают, что легирующие элементы (Ni, Co) в покрытиях Zn-Ni и Zn-Co служат диффузионным барьером, снижая проникновение водорода в подложку и, соответственно, риск ВО по сравнению с чистым цинком.

Таким образом, термообработка лишь частично решает проблему водорода, внедренного при осаждении.

Более серьезную угрозу представляет повторное охрупчивание — поглощение водорода в процессе эксплуатационной коррозии, когда применение отжига невозможно [44]. Склонность к этому явлению определяется электрохимическим потенциалом и защитными свойствами покрытия [60]. Например, покрытие Zn-Ni из-за более активного потенциала и пористости в коррозионной среде поглощает больше водорода, чем кадмиевое [61]. Механизм связан с тем, что не весь генерируемый при коррозии водород рекомбинирует в молекулы; часть его диффундирует в сталь, накапливаясь в концентраторах напряжений.

Результаты стандартизированных испытаний. Согласно исследованию [61], гальванические покрытия Zn-Ni (после термообработки) успешно прошли испытание на ВО по стандарту ASTM F519. В то же время покрытия Sn-Zn данное испытание не выдержали [6].

1.3 Результаты анализа литературных данных и постановка цели и задач исследования

Проведенный анализ существующих технологических решений в области защиты углеродистых сталей от коррозии выявил ряд актуальных нерешённых проблем.

В качестве альтернативы кадмиевому покрытию в конце 20-го века предлагались покрытия сплавами на основе цинка (цинк-никель, цинк-олово, цинк-кобальт и др.), которые обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем покрытия чистым цинком. Однако разработанные гальванические сплавы и технологии их нанесения в подавляющем случае не вышли из стен лабораторий в промышленность. 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. Низкий уровень автоматизации технологического процесса нанесения гальванических покрытий, нестабильность состава наносимых покрытий ограничивают нанесение гальванических сплавов в промышленности [5].

Другим направлением по созданию легированных защитных покрытий стало послойное нанесение цинкового покрытия и слоя легирующего компонента. Технологии послойного нанесения более просты в исполнении и позволяют создавать различные комбинации легирования цинка.

1.3.1 Недостатки существующих аналогов кадмиевого покрытия

Не смотря на то что легированные цинковые покрытия по коррозионной стойкости могут быть сопоставимы с кадмиевыми, их практическое применение осложнено рядом технологических барьеров. Ключевой проблемой является необходимость точного контроля и поддержания концентрации легирующего элемента в осаждаемом слое. Помимо сложного управления составом электролита, возникает дополнительное затруднение — электрохимическое замещение легирующих компонентов на цинковых анодах, что ведёт к быстрому изменению состава ванны и требует её частой корректировки. В целом, для большинства электролитов характерна высокая чувствительность состава сплава к режимам осаждения, а также нестабильность ионного баланса при хранении и эксплуатации.

Основными недостатками двухслойной системы Ni-Zn являются слабая взаимная диффузия металлов и малая толщина формируемого межфазного слоя. Это приводит к высокой пористости, локальному повреждению покрытия, ускоренной коррозии цинкового слоя и, в конечном итоге, к разрушению стальной основы.

Метод последовательного нанесения слоёв цинка и олова применим только для плоских или протяжённых деталей (например, листов) и не подходит для изделий со сложной геометрией, таких как крепёж. Даже на простых формах ЗС такого покрытия снижена из-за формирования непрочного диффузионного слоя, что связано с крайне малым временем термообработки (0,5–10 с) [54].

ЗС комбинированного покрытия Zn-Sn уступает кадмиевому, что обусловлено малой толщиной (менее 1 мкм) поверхностного диффузионного слоя. В начальный период покрытие может быть даже эффективнее кадмия, однако после локального повреждения слоя сплава на поверхности развивается интенсивная коррозия цинка, а затем и стальной подложки [3,4].

Анализ составов для замены кадмиевых покрытий показывает следующие результаты:

- цинк-никелевые сплавы: наиболее оптимальным с точки зрения комплексных защитных свойств считается сплав Zn-Ni с содержанием никеля 12% (по массе);
- оловянно-цинковые сплавы: покрытия системы Sn-Zn демонстрируют наименьший КТ, значение которого наиболее близко к кадмиевому.

Водородное охрупчивание, возникающее при электрохимическом нанесении покрытий, существенно ухудшает эксплуатационные характеристики стальных деталей. Сравнительные исследования различных покрытий и режимов отжига позволяют сделать следующие выводы:

- цинк-никелевые покрытия являются наиболее предпочтительными с точки зрения минимизации водородной хрупкости;
- оловянно-цинковые покрытия, несмотря на склонность к высокому наводороживанию, по трибологическим характеристикам (КТ) сопоставимы с кадмиевыми [6].

Идеальная замена токсичному кадмию должна сочетать экологическую безопасность, высокую КС и хорошую адгезию. Согласно результатам исследований [22,25,62], этим требованиям отвечает технология, предполагающая последовательное нанесение слоёв цинка и олова с последующей термодиффузионной обработкой. В процессе отжига происходит взаимная диффузия металлов, приводящая к формированию гетерогенной структуры, состоящей из цинка, легированного оловом, и олова, легированного цинком.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Используемые материалы и их свойства

Для выполнения настоящей работы были приобретены следующие полуфабрикаты:

- сталь 30ХГСА, прутки Ø 100мм;
- сталь 30ХГСА, лист толщиной 4 мм.

Химический состав соответствует ГОСТ 4543 и представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав исследуемой стали (вес. %)

Марка стали	Вид полуфабриката	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	S	P	Cu
								не более		
30ХГСА	пруток	0,31	0,99	0,92	0,85	<0,30	основа	0,025	0,025	–
	лист	0,30	0,87	0,90	0,90	–	основа	0,025	0,025	–

Приобретенный материал перековывался на прутки диаметром 14-25 мм.

Горячая деформация осуществлялась по режимам: 1150-850 °С, охлаждение в разброс на воздухе.

Ковка проводилась в несколько переходов:

- сталь 30ХГСА - Ø 100 мм → Ø 50 мм → Ø14÷25 мм;

Послековки прутки подвергались нормализации (нагрев 900 °С, охлаждение на воздухе) и отжигу при 650-680 °С в течение 10 часов для формирования исходной структуры и смягчения материала для механической обработки.

Подбор режимов ТО для получения требуемого уровня механических свойств (для стали 30ХГСА $\sigma_B=1450\pm 50$ МПа) проводился на образцах для испытания на осевое растяжение после закалки с 900 °С в масло и отпуска в интервале температур 400-520 °С для стали 30ХГСА (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние температуры отпуска на механические свойства стали 30ХГСА (пруток плавки 30, закалка с 900 °С в масло)

Температура отпуска, °С*	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %	HRC
1	2	3	4	5	6
400	1648	1432	12,0	54,0	48,0
	1600	1402	11,0	52,5	47,1
425	1400	–	10,0	–	43,3
	1405	–	8,0	–	43,5
430	1540	1353	12,0	51,5	46,0
	1520	1353	12,2	50,0	45,8
440	1500	–	–	–	45,0
	1490	–	–	–	45,0
	1500	–	–	–	–
	1470	1340	11,7	57,2	44,5
	1470	1350	11,7	57,2	44,5
1	2	3	4	5	6
450	1410	1300	13,0	55,0	43,3
	1411	1324	12,7	55,0	43,3
480	1304	1236	15,0	57,0	41,0
	1363	1236	13,5	54,0	42,0
520	1157	–	15,7	54,0	36,0
	1147	–	14,5	58,0	36,0

* - время отпуска 1 час

В результате были выбраны оптимальные режимы ТО стали 30ХГСА: для пруткового и листового материала.

2.1.1 Изготовление образцов

Изготовление образцов под окончательную термообработку осуществлялось с припуском под шлифовку (0,5 мм на сторону); выполнение надреза на образцах (для определения водородной хрупкости) проводилось после полной ТО.

Для исключения влияния состояния поверхности на листовых образцах проводилось снятие поверхностного слоя на 0,5 мм на сторону (с толщины 4 мм до 3 мм) механическим путем.

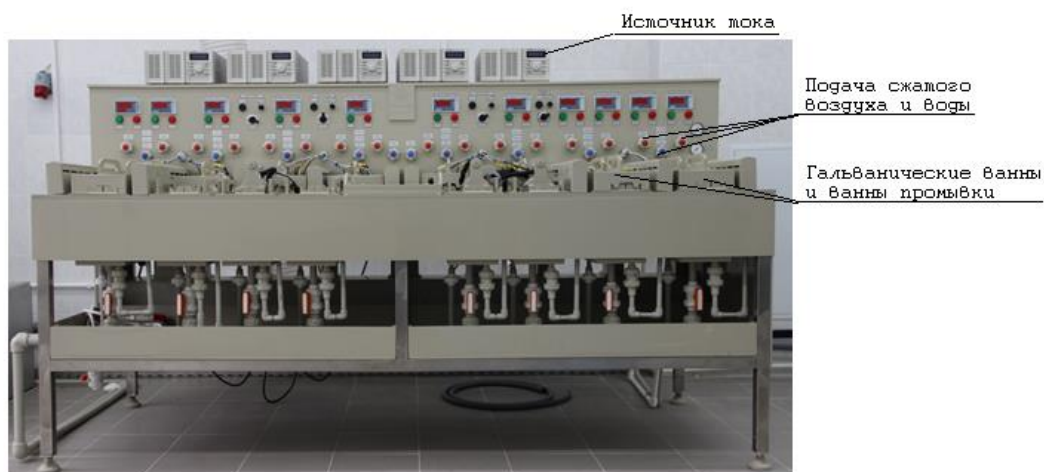
Для выполнения настоящей работы были изготовлены образцы в виде пластин размером 50 x 100 x 3 мм из стали 30ХГСА с пределом прочности $\sigma_b = 1450 \pm 50$ МПа.

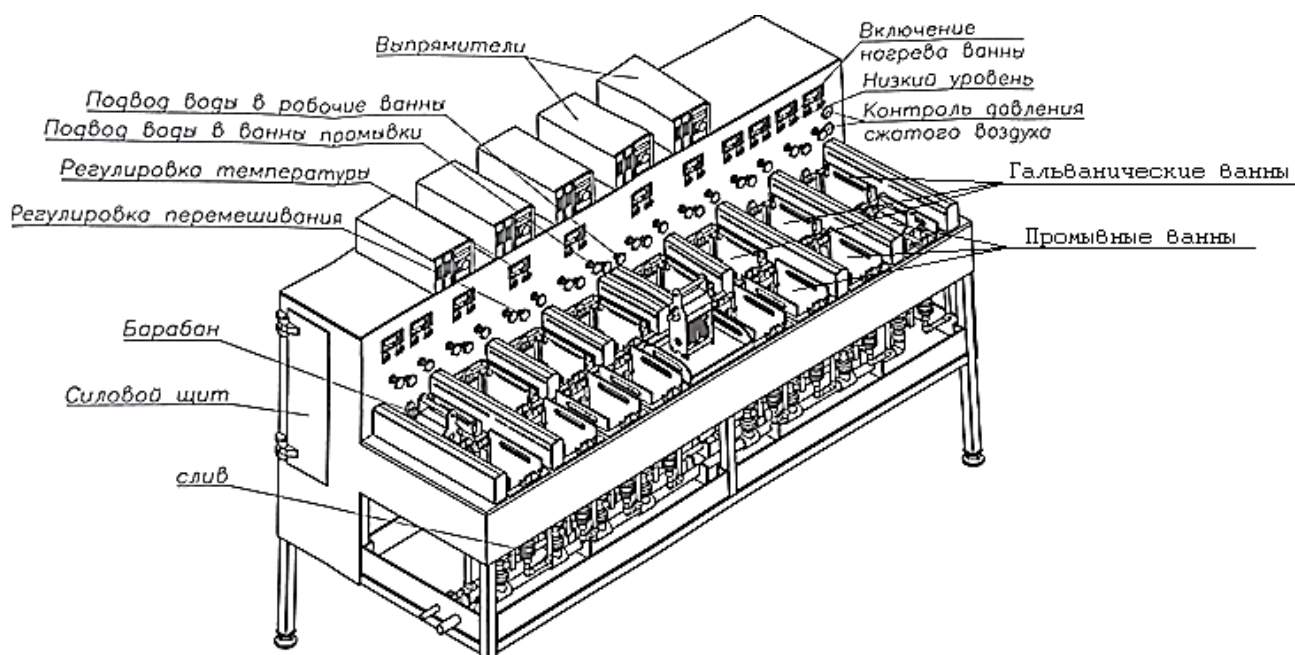
Перед нанесением покрытия поверхность образцов из стали 30ХГСА протирали ватой с наждачной пылью, убирали заусенцы с торцов наждачной бумагой с зернистостью от 400 до 1000, затем проводили обезжиривание.

2.2 Используемые экспериментальные установки

Подготовку и нанесение ГТП системы цинк-олово проводили на гальванической мини линии барабанного типа рисунок 8.

Основная работа проведена на гальванической мини линии барабанного типа, позволяющая проводить подготовку, обезжиривание, промывку, дополнительную обработку и нанесение многослойного покрытия.





б

Рисунок 8 – Гальваническая мини линия: а) вид спереди, б) схема, общий вид

Ванны гальванической мини линии изготовлены из полипропилена. Нагрев ванн для электрохимического обезжиривания и стannатного оловянирования производится установленными в них ТЭНами. Управление температурой нагрева ваннами производится автоматически с панели управления с помощью терморегуляторов. Промывные ванны снабжены перемешиванием сжатым воздухом, расход сжатого воздуха 0,8 нл/мин. Регулировка расхода сжатого воздуха осуществляется с помощью шаровых кранов, установленных на панели управления мини линией. Контроль давления сжатого воздуха производится с помощью манометров, установленных на панели управления гальванической мини линии. Промывные ванны снабжены вентилями для регулировки расхода воды. Регулировка подачи воды в ванны промывки осуществляется с помощью кранов, установленных на панели управления мини линией. Слив промывных ванн осуществляется с помощью шаровых кранов, расположенных под рабочей панелью.

Система вентиляции гальванической мини линии удаляет загрязняющие вещества, которые выделяются с поверхности электролита. Объём удаляемого воздуха 86 м³/ч.

Для проведения электрохимических процессов гальваническая мини линия укомплектована источниками тока. Максимальное напряжение 36 В, максимальный ток – 30 А.

При подготовке (электрохимическом обезжиривании) и нанесении покрытий стальные образцы завешивали на катод при помощи медных подвесок из проволоки. Для обезжиривания использовали никелевые аноды, а для нанесения покрытий анодами служили металлы, соответствующие нанесенным металлическим покрытиям (цинкование - цинковые аноды,

оловянирование - оловянные аноды). Расстояние от одной из стенок ванны до образцов не превышало 100 мм.

2.3 Методы исследования свойств гальванотермического покрытия

2.3.1 Методика определения толщины цинковых и оловянных слоев гальванотермического покрытия гравиметрическим методом и скорости осаждения в электролитах

Для нанесения гальванических слоев цинка и олова многослойного ГТП с заданными толщинами необходимо знать скорость осаждения покрытий в электролитах.

Скорость осаждения равна отношению толщины покрытия на время электролиза. Для определения скорости осаждения, сначала находили толщину покрытия.

На медные пластины площадью 1 дм² наносили цинковое или оловянное покрытие.

Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 9.302-88.

Метод основан на определении массы покрытия взвешиванием деталей на аналитических весах до и после нанесения покрытия.

Метод применяют для определения средней толщины однослойных покрытий с известной плотностью на деталях, массу которых можно определить взвешиванием на аналитических весах с классом точности не ниже 2,0.

Относительная погрешность метода $\pm 10\%$.

Толщину (δ) рассчитывали по формуле (1):

$$\delta = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 10000}{\rho \cdot S}, \quad (1)$$

где δ - толщина покрытия, мкм;

$(m_1 - m_0)$ – разница масс медных пластин до нанесения покрытия (m_0) и после (m_1);

S – площадь покрываемой части медной пластины, см²;

ρ – плотность осаждаемого металла, в г/см³.

Определив толщину, находили скорость осаждения в электролитах, разделив толщину покрытия на время электролиза, в мкм/ч.

Зная скорость осаждения и значение заданной толщины покрытий, можно рассчитать время осаждения, толщину покрытия разделить на скорость и умножить на 60 (для перевода в минуты).

2.3.2 Методика определения толщины гальванотермических покрытий

Толщину формируемых многослойных ГТП на стали 30ХГСА определяли при помощи толщиномера со встроенным датчиком, работающим по методу вихревых токов и магнитной индукции в соответствии со стандартами

DIN EN ISO 2178, ASTM B499. Действие прибора основано на следующем принципе: первичное высокочастотное переменное магнитное поле, генерируемое током, протекающим через датчик, индуцирует вихревые токи в материале подложки. Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (т.е. толщины покрытия) между датчиком и материалом подложки, конвертируется прибором в значение толщины покрытия.

Характеристики применяемого датчика:

- область измерений толщины покрытия – от 0 до 50 мкм;
- точность измерения – ± 1 мкм.

2.3.3 Методика определения суммарной рассеивающей способности электролитов при нанесении гальванотермического покрытия

Согласно ГОСТ 9.309-86, рассеивающую способность электролитов определяют в щелевой ячейке Молера. Щелевая ячейка (рисунок 9) представляет собой прямоугольный сосуд, в котором анодное и катодное пространства разделены токонепроводящей перегородкой с узкой щелью с одной стороны.

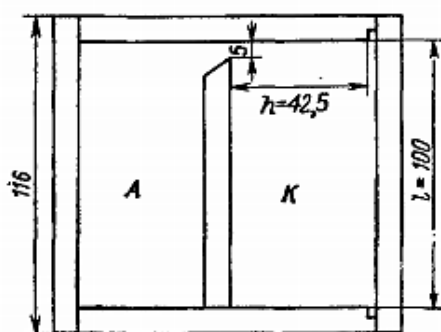


Рисунок 9 - Ячейка для измерения рассеивающей способности электролитов по ГОСТ 9.309-86;

А - анодное пространство; К - катодное пространство.

Преимущества щелевой ячейки перед другими ячейками сравнения: катодное распределение тока в ней не зависит ни от формы, ни от расположения находящегося за щелью анода; щель, играющая роль неполяризуемого анода, не вызывает концентрационных изменений в электролите.

Стандартная ячейка имеет длину катода $l = 100$ мм, ширину катодного пространства $h = 42,5$ мм. В этой ячейке отношение максимальной плотности первичного распределения тока к минимальной равно 10, что позволяет исследовать рассеивающую способность электролитов в довольно широком диапазоне плотностей тока.

Формула (2) для расчета рассеивающей способности (%) в этой ячейке имеет следующий вид:

$$PC = \left[1 - \frac{|b_1 - 1| + |b_2 - 1| + \dots + |b_{10} - 1|}{6,37} \right] * 100\%, \quad (2)$$

где $b_1 \dots b_{10} = \Delta m_n / \Delta m_{cp}$ (Δm_n - масса покрытия на секции; Δm_{cp} - средняя масса покрытия) [63]. Суммарную рассеивающую способность определяли согласно ГОСТ 9.309-86 на разборном катоде в щелевой ячейке. Разборный катод изготавливали из медной ленты. После проведения предварительной подготовки (обезжиривания протиркой окисью магния и активации в водном растворе соляной кислоты) катодные секции тщательно сушили и взвешивали. Затем на их нерабочую поверхность нанесли изоленту. По окончании нанесения ГТП после промывки катода в холодной воде, удалили изоленту, в ацетоне клей от изоленты, просушили, провели ТО для формирования ГТП, взвесили с точностью 0,0002 г.

2.3.4 Определение плотности тока в ячейке Хулла

Для определения рабочей плотности тока для приготовленного электролита, используется электрохимическая ячейка с угловым катодом – ячейка Хулла, рисунок 10.

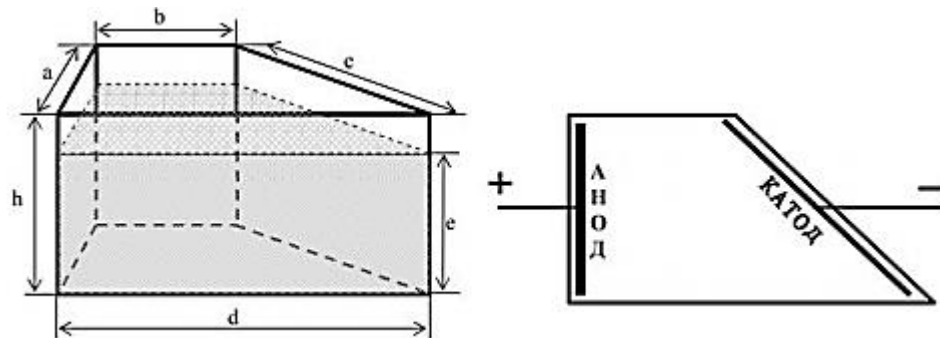


Рисунок 10 - Внешний вид ячейки Хулла

Параметры ячейки Хулла: $a = 64$ мм, $b = 48$ мм, $c = 102$ мм, $d = 127$ мм,
 $h = 65$ мм, объем 250 мл.

Покрытие наносили на стальной образец $100 \times 75 \times 2$ мм. После электроосаждения покрытия в течение одного часа при заданной силе тока I (А) определяется длина участка бездефектного покрытия (расстояние x в мм) [64].

Допустимая плотность тока i_k (А/дм²) определяется для ячейки Хулла по формуле (3):

$$i_k = I \cdot 3,3 \left[1 - 0,434 \ln\left(\frac{x}{10}\right) \right], \quad (3)$$

где i_k - допустимая плотность тока, А/дм²;

x - длина участка бездефектного покрытия, мм;

I - заданная сила тока, А.

Полученный образец прикладывали к шкале распределения тока на катоде в ячейке Хулла (рисунок 11) и по нему определяли интервал плотности тока, при котором получалось покрытие необходимого качества.

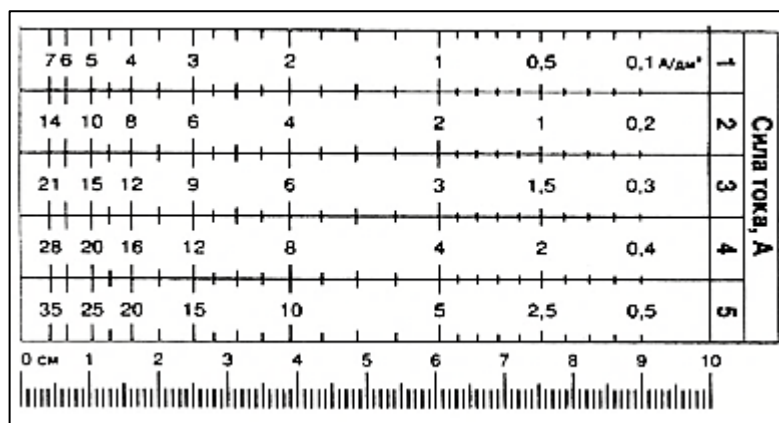


Рисунок 11 – Шкала распределения тока на катоде в ячейке Хулла

2.3.5 Методика определения кислотности электролитов

Определение кислотности электролитов проводили с помощью рН-метра, работающим по принципу измерения величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе. В паре с рН-метром использовали стеклянные электрод сравнения ЭСр-10101 и электрод ЭС-10601, обеспечивающий измерения с точностью $\pm 0,1$ единицы рН в диапазоне от 0 до 12 рН. Измерения проводили при одинаковой и неизменной температуре растворов (20°C). На каждый вариант измерения осуществлялось не менее 3-х замеров с последующим расчётом среднего значения.

2.3.6 Методика проведения термической обработки для формирования гальванотермического покрытия

Формирование ГТП проводили путем проведения отпуска в сушильном шкафу, температурный диапазон до 300°C , флуктуация температуры $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Скорость нагрева сушильного шкафа от 23 до 150°C – $156^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, от 150 до 210°C – $138^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Скорость охлаждения сушильного шкафа от 210 до 23°C – $53,4^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Разогрев шкафа проводился вместе с образцами. Далее выдержка при данной температуре и охлаждение образцов вместе со шкафом.

2.3.7 Методика определения адгезии гальванотермического покрытия к стальной подложке

Контроль прочности сцепления (адгезии) покрытия с подложкой проводили по ГОСТ 9.302-88 двумя методами:

1. Метод нанесения сетки царапин ГОСТ 9.302-88 пункт 5.8

На поверхности покрытия острием наносили не менее 3 параллельных риска с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним также не менее 3 параллельных риска. После контроля не должно быть отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов.

2. Метод нагрева ГОСТ 9.302-88 пункт 5.9

При проведении контроля образец с покрытием нагревали до $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдерживали при данной температуре в течении 1 ч и охлаждали на воздухе.

Далее образцы повторно подвергали испытаниям по п.5.8 ГОСТ 9.302-88.

2.3.8 Методика определения прочности гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М»

Прочность ГТП определяли по ГОСТ 4765-73. Образец помещали покрытием вверх на наковальню вертикального копра «Константа У-2М» под боек. При этом участок образца с покрытием, подвергающийся удару, должен отстоять на расстоянии не менее 20 мм от края или центров других участков, подвергавшихся ранее удару. Груз массой 1 кг поднимали и с помощью стопорного винта устанавливали на определенной высоте. Затем нажатием на кнопку освобождали груз, свободно падающий на боек, который передает удар образцу, лежащему на наковальне. После удара груз поднимали, вынимали образец и визуально оценивали покрытие на наличие трещин, сколов и отслаивания.

2.3.9 Методика проведения склерометрии (скретч-тестирования)

Царапание стальных образцов с ГТП проводили с помощью лабораторного скретч-тестера СТ-01, внешний вид которого и принципиальная схема представлены на рисунках 12, 13 [65].

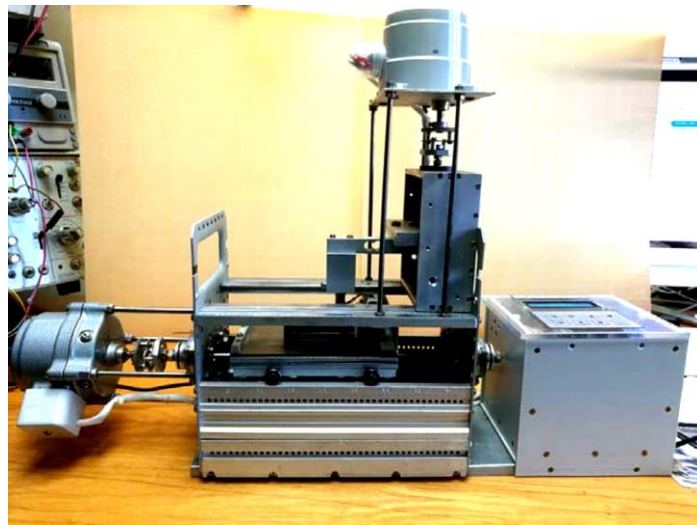


Рисунок 12 – Внешний вид скретч-тестера СТ-01 [65]

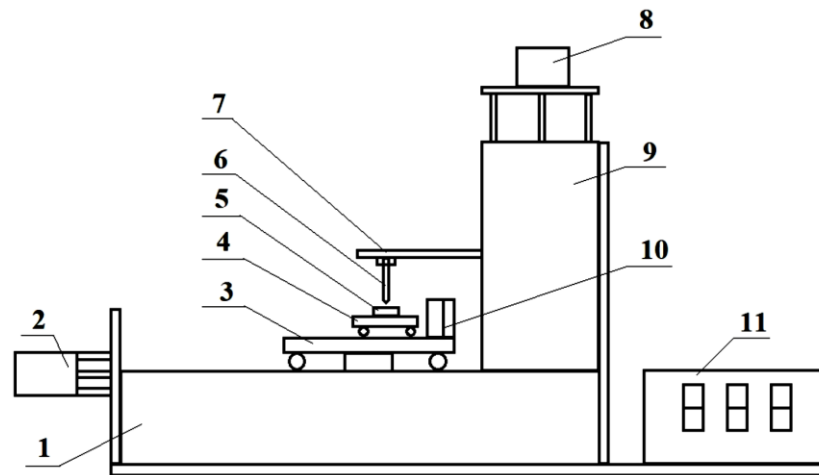


Рисунок 13 – Принципиальная схема скретч-тестера СТ-01:

1 – неподвижная платформа; 2 – двигатель привода подвижной платформы; 3 – подвижная платформа; 4 – тележка установки образца; 5 – образец; 6 – алмазный индентор; 7 – тензодатчик нагрузки индентора; 8 – двигатель привода индентора; 9 – привод индентора; 10 – тензодатчик силы сопротивления; 11 – блок управления [65]

На подвижную тележку 4, расположенную на подвижной платформе 3 под индентором, устанавливается образец 5.

С помощью электронного блока управления 11 выбирается программа нагружения индентора 6: при постоянной нагрузке с заданной длиной царапины – программа I, либо с изменяемой нагрузкой (возрастающей или убывающей) – программа II. Через привод 9 с помощью двигателя 8 индентор опускается до поверхности образца и начинается процесс нагружения. Как только нагрузка достигнет установленного на дисплее значения, двигатель подвижной платформы 2 запустит движение подвижной платформы 3 и начнется процесс царапания. На дисплее пульта управления и мониторе компьютера будут отображаться нагрузка на индентор P и сила сопротивления царапанию – F . Критическая нагрузка W фиксировалась по изменению силы сопротивления и визуально-оптическим контролем царапины на наличие сколов и отслоений покрытия.

Индентор представляет собой алмазный конус, угол при вершине которого составляет 120° , а радиус скругления вершины равен 0,2 мм. Технические характеристики скретч-тестера СТ-01: нагрузка индентора на образец от 0 до 10 кгс; скорость нагружения 10 кгс/мин; максимальная длина царапания 40 мм; скорость царапания 1 мм/с; максимальные габариты образца: 50×45 мм.

Адгезионную прочность ГТП к стали 30ХГСА (N , МПа) вычисляли по формуле (4):

$$N = 9,8 \cdot \frac{a \cdot D}{\sqrt{r^2 - a^2}}, \quad (4)$$

где D – микротвёрдость подложки, кг/мм²; микротвёрдость подложки из стали 30ХГСА составляет 75,99 кг/мм²; r – радиус индентора, равный 0,2 мм; a – радиус контакта при критической нагрузке, мм. Радиус контакта при критической нагрузке определили по формуле (5):

$$a = \sqrt{\frac{W}{\pi \cdot D}}, \quad (5)$$

где W – критическая нагрузка на индентор, кг [65].

2.3.10 Методика определения микротвердости гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА

Микротвёрдость стальной подложки и ГТП на стали измеряли с помощью микротвердомера по шкале Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450-76, нагрузка на индентор составила 50 г.

2.3.11 Методика определения шероховатости гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА

Шероховатость поверхности образцов из стали 30ХГСА до и после нанесения ГТП системы цинк-олово измеряли в соответствии с ГОСТ 2789-73 с помощью профилометра и оценивали по величине R_a (среднее арифметическое отклонение профиля шероховатости). На каждом образце шероховатость измеряли на 6 участках.

2.3.12 Методика определения защитных свойств хроматных покрытий

Защитные свойства хроматных покрытий на цинковом и ГТП определяли до и после ТО методом капли по ГОСТ 9.302-88 приложение 8 с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм³.

При проведении контроля 3 - 5 капель раствора наносили на контролируемую поверхность и выдерживали в течение 60 с - для хроматированного цинкового покрытия или ГТП. Затем капли удаляли фильтровальной бумагой и проводили осмотр в соответствии с п. 2.2 ГОСТ 9.302-88. Защитные свойства считали удовлетворительными, если появление сплошного темного пятна наступало по истечении указанного времени.

2.3.13 Методика исследования структуры и химического состава гальванотермического покрытия

Исследования структуры ГТП проводили методом электронной сканирующей микроскопии. Определение различных химических элементов в покрытии вели методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Определение элементного состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015.

В работе применялся сканирующий (растровый) автоэмиссионный электронный

микроскоп (РЭМ) в режиме обратно-отражённых электронов (СОМРО). Металлографический анализ нетравленных шлифов проводили на оптическом микроскопе при увеличении $\times 1000$.

Исследования проводили в режимах вторичных (SEI) и обратно отражённых (BEC или СОМРО) электронов.

Определение локального химического состава образцов проведено методами качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа на аппарате, оснащённом приставкой для энергодисперсионного анализа. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от В (атомный номер $Z=5$) до U ($Z=92$), для количественного анализа – от Na ($Z=11$) до U ($Z=92$) [35].

Анализ химического состава покрытия (средн.) проведен с усреднением по площади 10 мкм^2 . Анализ химического состава основного материала проведен с усреднением по площади 25 мкм^2 .

2.3.14 Методика испытания на содержание водорода в стали 30ХГСА после нанесения цинкового покрытия с последующей термообработкой и без термообработки

Определение содержания массовой доли водорода проводилось с помощью газоанализатора в соответствии с ГОСТ 17745-90. Принцип работы газоанализатора основан на методе восстановительного нагрева или плавления образца в токе инертного газа аргона. Выделившийся водород в процессе нагрева смешивается с газом носителем-аргоном. По изменению теплопроводности смеси газов детектором определяется содержание водорода.

Блок-схема прибора для измерения массовой доли газа в общем виде приведена на рисунке 14 [66].

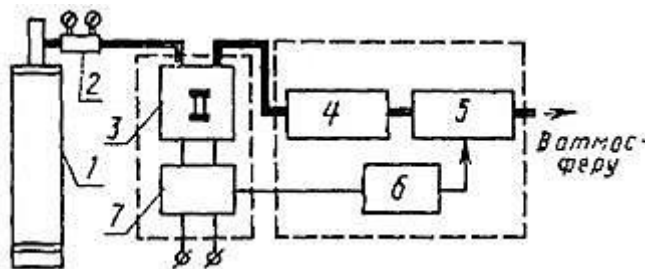


Рисунок 14 – Блок-схема прибора для измерения массовой доли газов методом плавления (нагрева) в потоке инертного газа-носителя (1 - источник инертного газа-носителя; 2 - редуктор; 3 - экстракционная печь; 4 - реакционный блок; 5 - аналитический блок; 6 - блок управления; 7 - блок электропитания печи)

2.3.15 Методика испытания низколегированных сталей на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР)

Исследования диффузии водорода в металл основы проводились путем определения склонности образцов с покрытиями к ЗХР (на образцах с надрезами рисунок 15) в соответствии

с методикой определения склонности к ЗХР металлических материалов НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

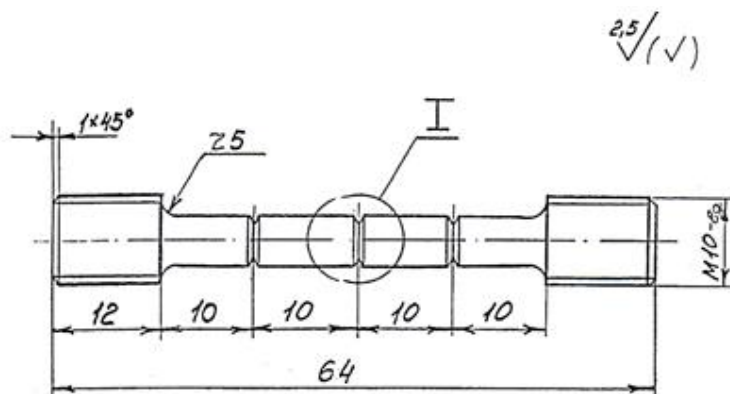


Рисунок 15 - Образец специальный для испытания на замедленное разрушение

Образцы готовятся из катанных или кованных заготовок, отливок, сварных соединений диаметром (или толщиной) не менее 11 мм. Надрез на образце наносился резцом после полной термической обработки.

При испытании образцов с покрытием, покрытие наносилось на окончательно изготовленный образец. На каждое испытание ставилось не менее 3 образцов.

Для создания растягивающих напряжений в образцах применяли машину ЦСТ 3/3, обеспечивающую длительно действующие постоянные по величине растягивающие напряжения. Среда испытания – воздух при 20 °С, База испытания $\tau \geq 480$ ч, при $\sigma = 0,8 \sigma_B^H$

Расчет нагрузки проводился по формуле (6):

$$P = \sigma^H \cdot S_H \quad (6)$$

где σ^H - заданное напряжение в надрезе, кгс/мм²; S_H - площадь образца в надрезе, мм².

2.3.16 Методика проведения фрактографического анализа

Фрактографический анализ образцов из стали 30ХГСА с гальваническими покрытиями проводили после испытанный на ЗХР. Анализ изломов проводили на сканирующем электронном микроскопе в соответствии с требованиями методики анализа разрушения сталей при действии длительной статической нагрузки, ГОСТ 10243-75, STP600, STP1085, ISO 1480.

2.3.17 Методика испытаний на растяжение

Испытания на растяжение проводились на электромеханической испытательной машине, позволяющей фиксировать величину прилагаемой нагрузки и изменение длины образца при растяжении. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84 «Методы испытаний на растяжение». Статические испытания на растяжение проводились при температуре 20 °С. Для испытаний применялись специально изготовленные цилиндрические образцы (рисунок 16). Размеры образцов регламентированы указанным

стандартом, они подчиняются геометрическому подобию. Берется соотношение начальной рабочей длины l_0 и исходного диаметра d_0 : $l_0=5d_0$.

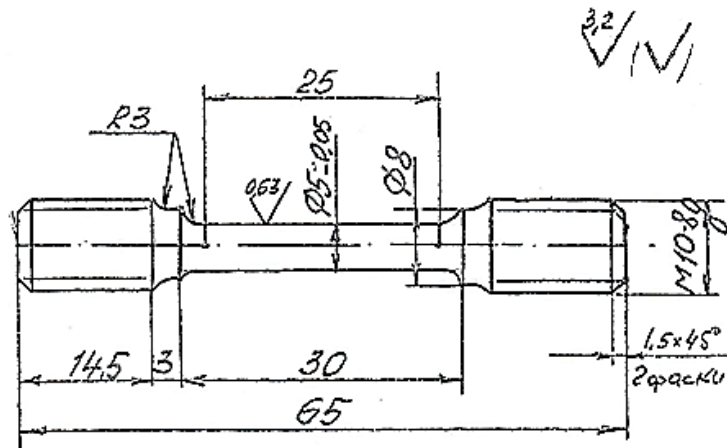


Рисунок 16 - Образец для испытания на длительную прочность и растяжение

Цилиндрические образцы изготавливаются диаметром более 3 мм. Образцы состоят из рабочей части длиной l_0 и головок, форма и размер которых соответствует захватам машины (рисунок 17)

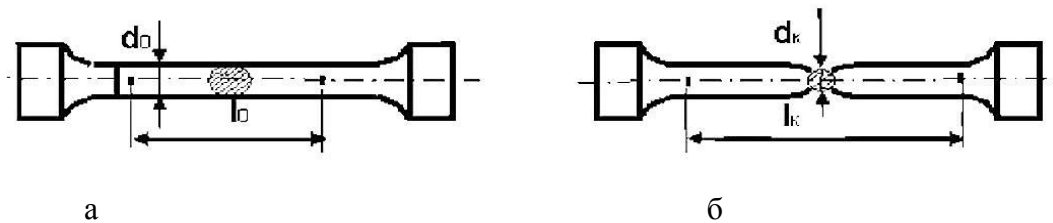


Рисунок 17 – Цилиндрические образцы до (а) и после (б) испытания на растяжение.

Предел пропорциональности и предел упругости определяют с помощью тензометра (прибор для определения величины деформации). Предел текучести физический и условный рассчитывают, находя нагрузку по диаграмме растяжения. Если на диаграмме нет площадки текучести, то для вычисления условного предела текучести необходимо провести графические построения на диаграмме (рисунок 18). Вначале находят величину остаточной деформации, равную 0,2 % от l_0 , далее отмечают отрезок на оси деформации, равный 0,2 % от l_0 , и проводят линию, параллельную пропорциональному участку диаграммы растяжения, до пересечения с кривой растяжения.

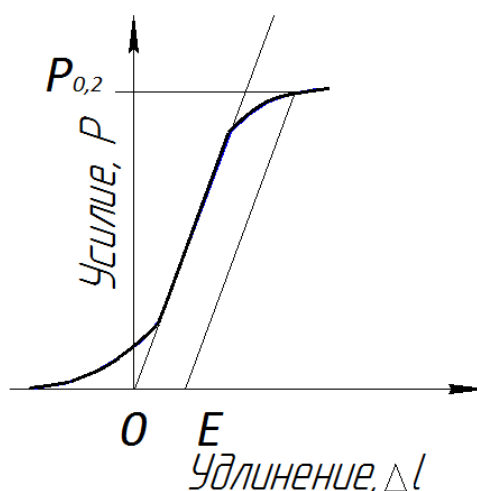


Рисунок 18 – Определение предела текучести

Нагрузка $P_{0,2}$ соответствует точке их пересечения. Физический и условный предел текучести характеризуют способность материала к началу пластической деформации, т.е. сопротивление малой пластической деформации.

Предел прочности можно подсчитать, используя показания силоизмерителя, по максимальной нагрузке P_{\max} при разрыве либо найти P_{\max} (P_B) по первичной диаграмме растяжения. Характер деформации при растяжении вязких и хрупких материалов существенно различается.

Хрупкие материалы после достижения максимальной нагрузки быстро разрушаются без значительной пластической деформации, поэтому σ_B для хрупких материалов является характеристикой сопротивления разрушению, а для пластичных - характеристикой сопротивления деформации.

Напряжение разрушения определяют, как истинное. При этом нагрузку разрушения делят на конечную площадь поперечного сечения образца после разрушения F_K по формуле (7):

$$S_K = P_K / F_K \quad (7)$$

Пластичность, т.е. способность деформироваться без разрушения, характеризуется изменениями размеров образца. При испытании на разрыв определяют следующие характеристики пластичности по формулам 8 и 9:

относительное удлинение (8)

$$\delta = (l_k - l_0) / l_0 * 100\% \quad (8)$$

относительное сужение (9)

$$\Psi = (F_k - F_0) / F_0 * 100\% \quad (9)$$

где l_k , F_k — соответственно, длина рабочей части и площадь поперечного сечения образца после разрыва.

2.3.18 Методика испытания гальванических покрытий на трение

Испытания на трение проводились в соответствии с ГОСТ 30480-97 [41] на универсальной испытательной машине.

Испытания проходили в условиях сухого трения по схеме торцевого трения «палец– диск» (рисунок 19) [42]. В качестве пальца использовался цилиндр $\varnothing 6,3$ мм из подшипниковой стали 95X18 (рисунок 20).

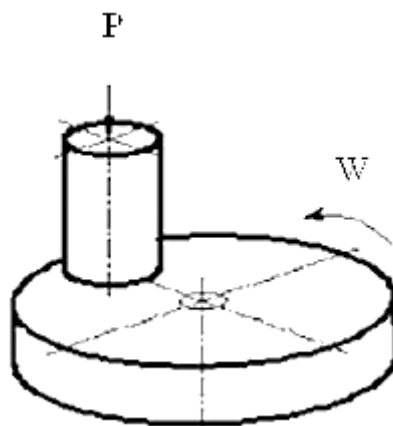


Рисунок 19 – Схема контактирующей пары при триботехнических испытаниях

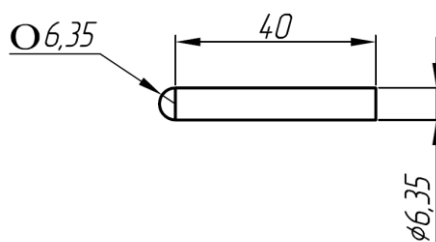


Рисунок 20 – Схема контртела - «палец»

Образцы – диски диаметром 50 мм и высотой 8 мм из стали 30ХГСА (рисунок 21) с ГТП, покрытиями сплавами, цинковым и кадмиевым покрытиями одинаковой толщины, поочередно устанавливались в держатель. Тщательно обработанная (шлифование и полирование) рабочая поверхность образца без покрытия имеет параметр шероховатости $Ra < 0,32$ мкм.

Вращательный привод с металлическим образцом обеспечивал скорость скольжения 0,3 м/с. Неподвижное контртело устанавливалось в специальную оправку, оснащенную датчиком силы. Контактное давление, подаваемое на него, составляла 5 Н.

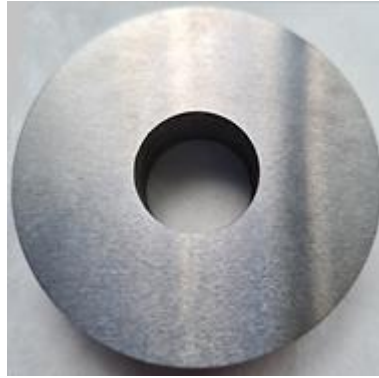


Рисунок 21 – Внешний вид образца без покрытия

Перед началом испытания все образцы с покрытиями протирались салфеткой, смоченной в этиловом спирте.

В блок электронно-программного комплекса вводились параметры испытания:

- скорость вращения образца, м/с;
- силу контактного взаимодействия, Н.

Контроль заданных параметров осуществлялся с помощью электронно-программного комплекса. Для каждого образца испытания проводились в течение 30 мин при заданных значениях скорости скольжения и контактного давления.

По окончании испытания производился демонтаж образцов, которые протирались салфеткой, смоченной в этиловом спирте.

Параметры оборудования: диапазон нагрузок - $1\text{ мН} \div 2000\text{ Н}$, крутящий момент - 5 Нм (при 100 об/мин) и $2,5\text{ Нм}$ (при 5000 об/мин), температурные режимы от -30°C до 1000°C .

Испытания на износ проводились по методу «палец–диск», который представляет из себя испытания, в котором палец со сферическим торцом трется по плоскости вращающегося образца типа диск. Палец и диск изготовлены из разных материалов. Данный метод позволяет оценить триботехнические характеристики (КТ и износостойкость) материалов пар трения (палец и диск соответствуют материалам, составляющим пару трения). Метод заключается в следующем: дисковый образец устанавливают на привод вращения трибометра и прикладывают к нему нормальную нагрузку (давящее усилие) с помощью образца-пальца из другого материала. Необходимая внешняя рабочая температура обеспечивается нагревательной камерой. Стойкость к изнашиванию (линейный износ, м) определяют путем измерения глубины дорожки трения, оставленную образцом-пальцем на диске. Образец палец подвергается метрическому, гравиметрическому и металлографическому контролю до и после испытаний с целью выявления износа. Условия испытания (скорость вращения, температура или величина приложенной нагрузки) устанавливаются в зависимости от условий моделирования реальной ситуации износа или трения (скольжение, микрорезание). КТ рассчитывается (на основании приложенной нагрузки и силы трения) программой трибометра во время испытаний.

2.3.19 Методика испытания болтов с гальваническими покрытиями на страгивание

Испытания на страгивание проводились в соответствии с ОСТ 1 00017-89 «Моменты затяжки болтов, винтов и шпилек». Болты затягивались при помощи динамометрического ключа, чертеж и вид которого представлен на рисунках 22 и 23.

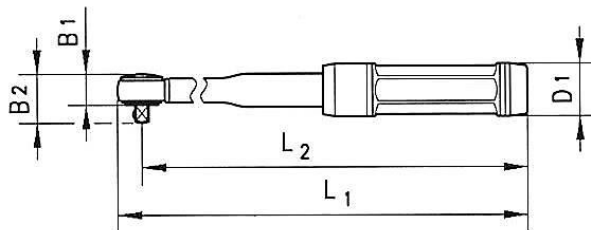


Рисунок 22 – Чертеж динамометрического ключа



Рисунок 23 – Внешний вид динамометрического ключа

На болты, гайки и шайбы М6 из стали 30ХГСА наносили ГТП и кадмиевое покрытие, по 4 образца для каждого вида покрытия. В пластинах из стали 30ХГСА 60 x 60 x 1,5 мм просверливались по 4 отверстия диаметром 6 мм. Для испытания в КСТ пластины покрывались кадмием толщиной 9 мкм, а для испытания в печи - без покрытия.

Далее болты закручивались без смазки. Затяжка болтов, гаек производилась плавно до достижения заданного крутящего момента.

Максимально допустимые крутящие моменты на ключе М и усилие R_{max} затяжки болтов М6 из стали 30ХГСА согласно ОСТ 1 00017-89 (приложение 3) составляет: $M = 7,1$ Нм, $R_{max} = 14,5$ кН. Вид сборки представлен на рисунке 24.



Рисунок 24 – Вид сборки болтов и гаек с пластинами: болты, гайки, шайбы М6 с пластиной из стали 30ХГСА, пластина и болты с кадмиевым покрытием.

На каждое покрытие одна пластина

Пластины без покрытий с прикрученными и затянутыми с заданным крутящим моментом болтами с ГТП и кадмиевым покрытием ставились в печь на термообработку при температуре 150 °С на 20 часов. Далее болты проверялись на момент страгивания. Пластины с кадмиевым покрытием с прикрученными и затянутыми болтами с ГТП и кадмиевым покрытием ставились на испытание в КСТ на 1-2 недели, до первых продуктов коррозии стали, далее проверялись на страгивание.

2.3.20 Методы потенциодинамической поляризации

Электрохимические параметры стали 30ХГСА без покрытия, а также с ГТП, кадмиевым, цинковым и оловянным покрытиями исследовали методом потенциодинамической поляризации с использованием электрохимической системы, представляющей собой потенциостат/гальваностат, сопряжённый с компьютером. Измерения проводили в трёхэлектродных ячейках с рабочей площадью образца (площадь контакта) $S = 1 \text{ см}^2$. Вспомогательный электрод был выполнен из платиновой сетки. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), потенциал которого относительно нормального водородного электрода равен +0,197 В. При проведении измерений в качестве электролита использовали 3 % водный раствор NaCl (pH = 7). Исследования проводили путем измерения потенциала разомкнутой цепи (стационарного потенциала) $E_{ст}$ и регистрации потенциодинамических кривых со скоростью от 0,167 до 1 мВ/с. Для удаления окислов и продуктов коррозии перед испытаниями проводили катодное восстановление при потенциале $E = -1,25 \text{ В}$ по ХСЭ в течение 2 мин.

За стационарный потенциал покрытия в растворе принимали потенциал, в соответствии с ГОСТ 9.912-89, полученный в конце выдержки образца в растворе (не менее 1 часа) при условии, что изменение потенциала за последние 0,5 ч было не более 30 мВ. Анодные поляризационные кривые (АПК) получали со скоростью развертки 1 мВ/с в соответствии с ASTM G-5. Потенциал начала поляризации устанавливали, как смещение потенциала коррозии в катодную область на 100 мВ. Токовый показатель коррозии (ток коррозии) определяли в соответствии с ASTM G-102.

2.3.21 Метод ускоренных коррозионных испытаний при воздействии соляного тумана

Сравнительные ускоренные коррозионные испытания проводили в КСТ в соответствии с ГОСТ 9.308-85. Целью испытаний являлось определение КС и ЗС образцов из стали 30ХГСА с ГТП и кадмиевыми покрытиями при постоянном распылении 5 % раствора хлористого натрия, температуре 35 °С и относительной влажности от 95 до 98 %. Камера, ёмкости для приготовления раствора, а также рамы, на которые завешивались образцы были выполнены из материалов,

стойких к коррозии и химически инертных по отношению к испытываемым образцам. Конструкция камеры обеспечивала стабильный температурный режим с отклонением не более $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

В процессе испытаний визуально фиксировали момент появления первых коррозионных очагов как на самом покрытии, так и на стальной основе. Общая длительность тестов варьировалась от 200 до 1100 суток. Осмотры и изъятие образцов для анализа проводили по следующему графику: 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14, 17, 21, 24, 28, 31 сутки. В последующий месяц образцы осматривали еженедельно, а далее – с интервалом в 14 суток.

Защитные свойства покрытий оценивали по двум основным параметрам:

1. Процентное отношение площади, пораженной коррозией, к общей площади поверхности.

2. Характер и морфология коррозионных поражений, определяли с помощью металлографического микроскопического анализа.

2.3.22 Метод натуральных климатических испытаний

Сравнительные климатические испытания проводили на образцах из стали 30ХГСА с размерами 50x100x2 мм с нанесенными ГТП и кадмиевыми покрытиями. Испытания выполняли в соответствии с ГОСТ 9.906-83 для оценки устойчивости покрытий к воздействию естественных атмосферных факторов

Образцы были размещены на натуральных испытательных стендах в июне 2014 г. в двух различных климатических зонах:

1. Зона умеренного климата с промышленной атмосферой (г. Москва, климатическая площадка НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ).

Испытания проводили в соответствии с метеорологическими параметрами, установленными ГОСТ 16350-80.

Характеристики климата:

- минимальная годовая температура воздуха (T_{\min}) = минус 41°C ;
- максимальная годовая температура воздуха (T_{\max}) = 37°C ;
- средняя годовая температура воздуха ($T_{\text{ср.}}$) = $4,6^{\circ}\text{C}$;
- среднегодовая относительная влажность воздуха ($\varphi_{\text{отн.}}$) = 76%;
- интегральное значение солнечной радиации за год (Q) = 3243,1 МДж/м²;
- количество осадков за год – 582 мм;
- количество переходов через нуль за год – 55,9.

2. Зона умеренно-теплого климата приморской атмосферы (г. Геленджик – Геленджикский центр климатических испытаний имени Г. В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ).

Испытания проводили в соответствии с метеорологическими параметрами, установленными ГОСТ 16350–80.

Характеристики климата:

- минимальная годовая температура воздуха (T_{\min}) = минус 28°C;
- максимальная годовая температура воздуха (T_{\max}) = 37°C;
- средняя годовая температура воздуха ($T_{\text{ср.}}$) = 10,3°C;
- среднегодовая относительная влажность воздуха ($\varphi_{\text{отн.}}$) = 76%;
- интегральное значение солнечной радиации за год (Q) = 3833,9 МДж/м²;
- количество осадков за год – 374 мм;
- количество переходов через нуль за год – 55,9.

Образцы были размещены на атмосферном стенде под углом 45° к горизонту. Общая продолжительность натуральных испытания составила 5 лет, с промежуточными съемами образцов для оценки через 1 год и через 3 года (рисунок 25).



Рисунок 25 – Проведение экспозиции образцов с гальванотермическим покрытием на открытой площадке в Москве

Для проведения испытаний использовали атмосферные стенды, соответствующие требованиям ГОСТ 9.906-83. Образцы с ГТП крепились к стенду с помощью лески. Положение образцов было выбрано таким образом, чтобы самая большая по площади сторона была обращена вверх и ориентирована на юг. Конструкция крепления обеспечивала устойчивую фиксацию образцов при различных атмосферных явлениях (порывы ветра, воздействию снега и т.д.). А также свободную циркуляцию воздуха вокруг всех поверхностей образца.

Для каждого варианта покрытия на экспозицию выставлялись по 3 параллельных образца. Оценка результатов проводилась визуально по изменению внешнего вида поверхности.

2.3.23 Методика определения коррозионной стойкости гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА в топливе

Сущность метода заключается в оценке изменения массы и визуального состояния поверхности металлических образцов с покрытиями после их контакта с топливом. Испытания проводятся в течение 100 часов при заданном температурном режиме.

Выбор температурного режима при определении коррозионной агрессивности топлива осуществляли в соответствии с требованиями методики определения коррозионной агрессивности авиационных керосинов.

Учитывая, что максимальная рабочая температура для гальванотермического покрытия составляет 100 °С, был выбран двухступенчатый режим испытаний в топливе ТС-1 (таблица 5).

Таблица 5 – Температурные пределы испытания в топливе ТС-1

Ступени испытаний	Режим испытаний	
	Температура, °С	Продолжительность испытания, ч
1	100	80
2	120	20

Перед началом испытаний для каждого образца определяли геометрические размеры с целью расчета площади поверхности, а также измеряли начальную массу на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Проведение испытаний:

1. В качестве испытательных емкостей использовали чистые фарфоровые стаканчики
2. В каждый стакан наливали 200-250 мл предварительно профильтрованного топлива ТС-1.
3. На специальных стеклянных подвесах в топливо полностью погружали три стальные пластинки с одним типом покрытия, обеспечивая, чтобы образцы не соприкасались друг с другом и со стенками стакана.
4. Стакан размещали внутри металлического герметичного контейнера, который закрывался крышкой с болтовым соединением.
5. Герметично закрытые контейнеры помещали в термостат, обеспечивающий равномерный нагрев топлива до заданной температуры, автоматическую регулировку и поддержание заданной температуры с точностью ± 2 °С. Отсчёт времени испытаний начинали после часовой выдержки контейнеров в нагретом до рабочего режима термостате.
6. По окончании испытаний образцы извлекали, промывали органическим растворителем и протирали фильтровальной бумагой.

7. После просушки образцы повторно взвешивали. Рассчитывали потерю массы с единицы площади поверхности. ЗС покрытия считали удовлетворительной, если эта потеря не превышала $0,1 \text{ г/м}^2$.

2.3.24 Методика испытания образцов с покрытиями в климатической камере

Сравнительные испытания образцов из стали 30ХГСА с ГТП и оловянным покрытием проводили в соответствии с ГОСТ 30630.0.0-99 в климатической камере.

ГЛАВА 3. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ (РЕЖИМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ (КОЛИЧЕСТВО СЛОЕВ, ИХ ТОЛЩИНА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМООБРАБОТКИ

Развитие техники и появление новых технологий создают потребность в материалах, обладающих комплексом ценных свойств: высокой прочностью, КС, хорошей электропроводностью, теплопроводностью, износостойкостью и другими. Отдельные металлы или сплавы не могут обеспечить весь необходимый набор характеристик. В связи с этим важную

роль в создании материалов со специальными свойствами играют слоистые металлические композиции (композитные покрытия).

В литературе имеются сведения о перспективности применения для замены кадмия многослойных покрытий, прошедших термическую обработку [24, заявка Японии № 53-65230]. Отмечается увеличение ЗС покрытий за счёт повышения КС отдельного слоя покрытия. Однако при нарушении покрытия наблюдается усиленная коррозия за счёт образования большой разницы потенциалов, как между слоями, так и между основой и покрытием.

В 2007 г. в ВИАМе разработана технология, по которой цинковое покрытие модифицируется небольшим количеством олова путём термической обработки цинкового покрытия с нанесённым на него тонким слоем иммерсионного олова [25]. В результате образуется сплав с градиентным распределением состава, где приповерхностная зона обогащена оловом. Такая структура способствует повышению КС покрытия. Тем не менее, из-за малой толщины оловянного слоя, формируемого при иммерсионном осаждении, общая ЗС этого покрытия остаётся ниже, чем у кадмиевого аналога.

Повышение КС и ЗС покрытия можно достичь за счет снижения пористости покрытия разными способами: 1) путем подбора многослойных покрытий, получаемых сочетанием моно- и полиметаллических слоев с разными физико-механическими свойствами; 2) использование современных процессов пассивации таких металлов, как цинк, кадмий и др.; 3) подбором поверхностно- активных веществ, позволяющих получать плотные, беспористые покрытия.

3.1 Гальванотермическое покрытие

Гальванические покрытия всегда обладают известной пористостью. Поэтому для получения беспористых покрытий применяют последовательное осаждение нескольких слоев различных металлов. У таких многослойных покрытий поры каждого слоя обычно не совпадают с порами соседних слоев, как это показано на рисунке 26.

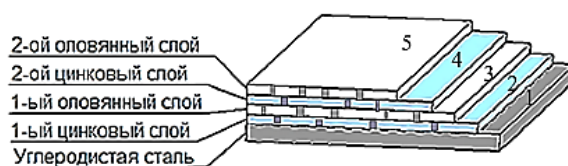


Рисунок 26 – Схема многослойного покрытия цинк-олово-цинк-олово:

1-сталь; 2-цинк; 3-олово; 4-цинк; 5-олово

Кроме того, многослойные покрытия позволяют весьма существенно снизить расход олова за счет более дешевого цинка.

Многослойное ГТП образуется в результате послойного нанесения цинковых и оловянных гальванических покрытий. Первый слой, начиная от стальной основы, из анодного металла (цинковое покрытие), а второй – из катодного (оловянное покрытие) и так далее. Количество

слоёв должно быть не менее двух и определяется требуемыми свойствами поверхности покрытия. Например, последний слой цинка необходим для предотвращения контактной коррозии при сопряжении деталей из стали и алюминиевых сплавов, т.к. металлический контакт с более электроположительными металлами содействует развитию усиленной коррозии алюминиевых сплавов. А последний слой олова - для повышения КС стали и понижения КТ, улучшения трибологических характеристик [62].

В соответствии с СТО 1 90368-2020 толщина покрытий от 6 до 9 мкм и от 9 до 12 мкм является универсальной, позволяющей оценить ЗС покрытий на деталях. Можно наносить на: болты и резьбовые детали с шагом резьбы от 0,80 мм и более с основным отклонением «е» по ГОСТ 16093 и ОСТ 1 00105, не резьбовые детали и мелкие детали со свободными размерами (детали толщиной менее 1 мм или диаметром менее 4 мм), пружины диаметром проволоки или толщиной материала от 0,50 до 1,0 мм и выше 1,0 мм, механически обработанные детали со свободными размерами без зазоров и внутренних полостей, из которых нельзя удалить электролит, в том числе оси, качалки, обтекатели, кронштейны, кольца, корпуса цилиндров и т. д.

Толщина слоев цинка составила от 2 до 4 мкм как основного металла анодного характера, толщина 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.

3.2 Подготовка стальной поверхности перед нанесением гальванотермического покрытия

3.2.1 Исследование режимов обезжиривания образцов из стали 30ХГСА

Одним из первых важнейших условий получения хорошего металлического покрытия является полная химическая чистота покрываемой поверхности.

При местном точечном загрязнении поверхности жирами, маслами или окислами покрытие получается или не сплошным (пористым), или с небольшими пузырями, вздутиями (появляются обычно при нагревании в горячей воде или на воздухе), легко отскакивающими при механическом воздействии [67].

Цель обезжиривания заключается в удалении с поверхности деталей плёнки органических жиров и минеральных масел, различных твёрдых загрязнений, которые удерживаются на детали жировой (масляной) плёнкой. При полировании деталей на них попадают органические жиры.

Полирование проводят пастами со стеарином, олеином, техническим салом. Так же жиры попадают на деталь во время прикосновения к ним рабочих. Минеральные масла и близкие к ним по составу вещества являются смазочными и консервирующими материалами, которые наносят на детали при их хранении, либо попадающие на детали при механической обработке [68].

Основными компонентами щелочного обезжиривания должны являться вещества, которые могут нейтрализовать жирные кислоты. Также эмульгаторы, которые снижают межфазное натяжение на границе раствор – жир и раствор – металл. Компоненты раствора обезжиривания не должны приводить к коррозии металла, они должны легко удаляться при промывке.

Наиболее соответствуют данным требованиям фосфаты и силикаты щелочных металлов, менее – углекислый и едкий натрий и калий.

Электролит обезжиривания должен иметь высокую электропроводность, это необходимо для работы на высоких плотностях тока, позволяет снизить напряжение и как результат уменьшить энергозатраты. Так как на поверхности электрода выделяются пузырьки газа, которые ускоряют процесс отделения загрязнений от поверхности детали, то ПАВ не вводят в электролиты электрохимического обезжиривания или вводят в малых количествах (в 3 – 5 раз меньше, чем при химическом обезжиривании). Кроме того, при введении ПАВ образуется большое количество пены, что может привести к появлению взрывоопасной газовой смеси.

В качестве эмульгатора в этих электролитах рекомендовано вводить метасиликат натрия.

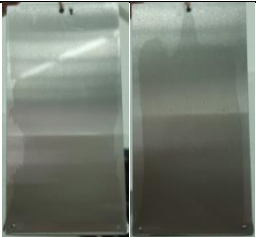
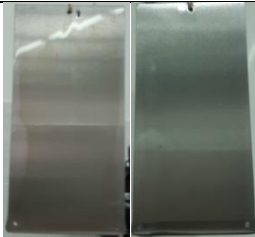






Критерием полного обезжиривания стальной поверхности служит смачиваемость, то есть образование сплошной водяной плёнки на всей поверхности образца. Для определения влияния состава растворов и режима обезжиривания на степень смачиваемости стальной поверхности были приготовлены растворы для электрохимического и химического обезжиривания, составы и режимы которых представлены в таблице 6, в соответствии с ГОСТ 9.305-84.

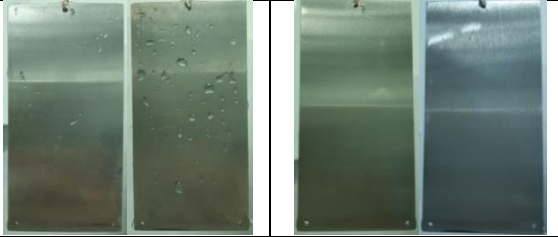
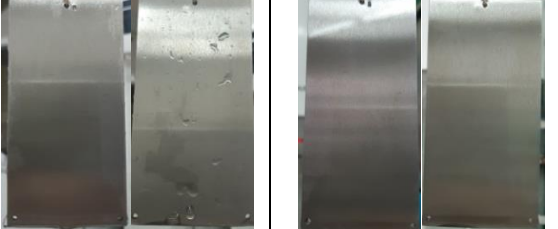

Были исследованы следующие режимы обезжиривания в фосфатно-щелочных растворах: электрохимическое обезжиривание в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 12, состав 2 (с едким натром и жидким стеклом) при средней температуре раствора 60 °С и плотностях катодного тока 3, 6, 5 и 10 А/дм², время 10 минут (режимы 1-3 таблица 6); химическое обезжиривание в растворе в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 11, состав 3 (с жидким стеклом) при температуре 75 °С в течение 10 и 20 минут (режимы 4, 5 таблица 6); химическое обезжиривание в растворе в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 11, состав 3 с добавлением поверхностно-активного вещества Синтанол ДС-10 при температуре 75 °С в течение 10 и 20 минут (режимы 6, 7 таблица 6).

Исследование смачиваемости проводили на образцах из стали 30ХГСА размером 100×50×3 мм. Образцы обрабатывались органическим растворителем (Нефрасом), а затем

обезжиривались в фосфатно-щелочных растворах для электрохимического и химического обезжиривания. После обработки в органическом растворителе и обезжиривания в фосфатно-щелочных растворах образцы промывались в холодной дистиллированной воде и проводили визуальный осмотр на предмет наличия сплошной плёнки влаги на всей поверхности образца в соответствии с ГОСТ 9.402-2004, результат осмотра представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав электролитов, режимы обезжиривания и результаты осмотра на смачиваемость поверхности образцов из стали 30ХГСА

№ п/п	Состав электролита для обезжиривания (ГОСТ 9.305)	Режим	Вид поверхности образца	
			До обезжиривания	После обезжиривания
1	2	3	4	5
Электрохимическое обезжиривание				
1	Карта 12, состав 2 (с едким натром и жидким стеклом)	Температура – 60 °С, катодная плотность тока - 3 А/дм ² , время обезжиривания - 10 мин		
2		Температура – 60 °С, катодная плотность тока - 6,5 А/дм ² , время обезжиривания - 10 мин		
1	2	3	4	5
3	Карта 12, состав 2 (с едким натром и жидким стеклом)	Температура – 60 °С, катодная плотность тока - 10 А/дм ² , время обезжиривания - 10 мин		
Химическое обезжиривание				
4	Карта 11, состав 3 (с жидким стеклом)	Температура – 75 °С, время обезжиривания - 10 мин		

5		Температура - 75 °С, время обезжиривания - 20 мин	
6	Карта 11, состав 3 (с синтанол ДС-10)	Температура - 75 °С, время обезжиривания - 10 мин	
7		Температура - 75 °С, время обезжиривания - 20 мин	

Установлено, что после обезжиривания во всех исследованных растворах и режимах обезжиривания (строки 1-7, таблица 6) поверхность стальных образцов полностью смачивается водой, разрыва водяной плёнки не наблюдается в течение 30 с, что свидетельствует о качественном обезжиривании поверхности.

3.2.2 Оценка влияния растворов активации стали 30ХГСА на адгезию первого цинкового слоя

Перед нанесением покрытия необходимо проводить активацию поверхности, применяют ее для удаления тонких оксидных пленок, которые находятся на поверхности и ухудшают сцепление наносимого покрытия и материалом основы.

Критерием полной активации поверхности стали служила удовлетворительная адгезия первого цинкового слоя.

Составы растворов для активации использовали в соответствии с ГОСТ 9.305-84, в работе исследовались режимы по средним показателям температуры (23°C) и максимальному времени активации (2 мин.).

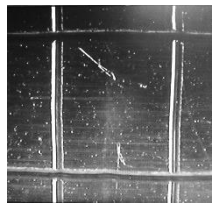
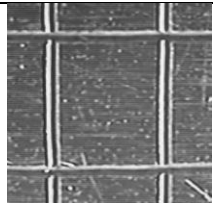

Образцы из стали 30ХГСА размером 100×50×3 мм обезжиривали в стандартном фосфатно-щелочном растворе по режиму № 1 таблица 6.

Затем образцы промывали в воде и активировали в различных водных растворах (составы представлены в таблице 7) при температуре 23 °С в течение 2 мин. После активации образцы промывали и наносили цинковое покрытие толщиной 10 мкм из слабокислого аммонийного электролита, далее промывали и высушивали.

Адгезию цинкового покрытия на образцах определяли согласно ГОСТ 9.302-88 п. 5.8 методом нанесения сетки царапин (метод рисок). Расстояние между рисками 2 мм.

Оценку адгезии проводили согласно ГОСТ 9.302-88 п. 5.8 и по 4-х бальной шкале согласно ГОСТ 15140-78. Результаты испытаний приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты испытаний на адгезию цинкового покрытия к стали 30ХГСА

Состав водного раствора активации (ГОСТ 9.305-84)	Адгезия по ГОСТ 9.302-88	Адгезия по ГОСТ 15140-78, балл	Внешний вид сетки царапин 52х
Карта 13, состав 3 (без уротропина)	Удовлетворительная	1	
Карта 19, состав 3	Удовлетворительная	1	
Карта 13, состав 3	Удовлетворительная	1	

Установлено, что после активации во всех исследованных растворах адгезия удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302-88 п. 5.8 т.е. отслаивания покрытия между рисками и в сетке квадратов не наблюдается. Согласно 4-х бальной шкале по ГОСТ 15140-78 цинковое покрытие имеет 1 балл, анализ показал, что края надрезов имеют чёткие и гладкие границы. На всей площади решётки, включая каждый отдельный квадрат, видимых признаков отслаивания или адгезионного разрушения не обнаружено.

По результатам проведенных исследований выбраны оптимальные режимы подготовки поверхности:

- обезжиривание проводить электрохимическим способом в стандартном фосфатно-щелочном растворе в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 12, состав 2 (с едким натром и жидким стеклом) при средней температуре раствора 60 °С, плотности катодного тока 3 А/дм² и времени обезжиривания 10 мин (электрохимический способ выбран как наиболее надежный в виду двойного механизма очищения поверхности стали – омыление жировых загрязнений компонентами раствора и механическим отделением загрязнений пузырьками молекулярного водорода образующимися под действием электрического тока),

- активацию проводить в растворе соляной кислоты с уротропином в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 13, состав 3 по режиму: средняя температура раствора 23°C, время 2 минуты. Уротропин добавляется как органическая добавка для уменьшения растравливания и, соответственно, наводороживания стали.

3.3 Выбор электролита для нанесения первого цинкового слоя гальванотермического покрытия

Выбор электролита (раствора) для получения того или иного покрытия следует производить с учетом назначения типа материала и состояния поверхности деталей, а также требований к свойствам покрытий. Правильный выбор электролита определяет получение необходимой структуры и характеристик гальванических покрытий [69].

В ГТП первым слоем наносится цинк, который по отношению к стали является анодным, при любых нарушениях целостности поверхности цинк будет защищать сталь от коррозии.

Электрохимическое осаждение цинка на катоде возможно из растворов, где цинк присутствует в виде различных соединений. Потенциал осаждения цинка зависит от типа электролита и варьируется примерно от минус 0,8 В в кислых электролитах и до минус 1,25 В – в цианистых.

Теоретически, потенциал выделения водорода в электролитах цинкования является более положительным, что должно было бы препятствовать разряду ионов цинка. Однако, благодаря высокому перенапряжению водорода на поверхности цинка, его фактический потенциал смещается в более электроотрицательную область. Это позволяет проводить осаждение цинка с достаточно высоким выходом по току. В промышленности наибольшее применение нашли следующие типы электролитов цинкования: кислые, цианистые, аммиакатные и цинкатные, в которых цинк находится в форме простых или комплексных ионов.

Изучив характеристики и свойства всех электролитов цинкования, выбран менее токсичный, по сравнению с цианистым раствором, стабильный в работе с выходом по току 96-98% аммонийный электролит цинкования с блескообразующей добавкой ЦКН-3 (ТР 1.2.2449-2015).

С помощью ячейки Хулла выбран оптимальный режим осаждения цинкового покрытия.

На стальной образец 100 x 75 x 2 мм, изолированный с одной стороны изоляцией, было нанесено цинковое покрытие при температуре электролита 20 °С и силе тока 1 А в течение одного часа. Внешний вид стального образца с цинковым покрытием представлен на рисунке 27, а. С помощью шкалы распределения тока на катоде (рисунок 27, б). определена длина участка с бездефектным покрытием. На основе полученных данных по формуле (3) рассчитана оптимальная плотность тока осаждения (таблица 8) [3].

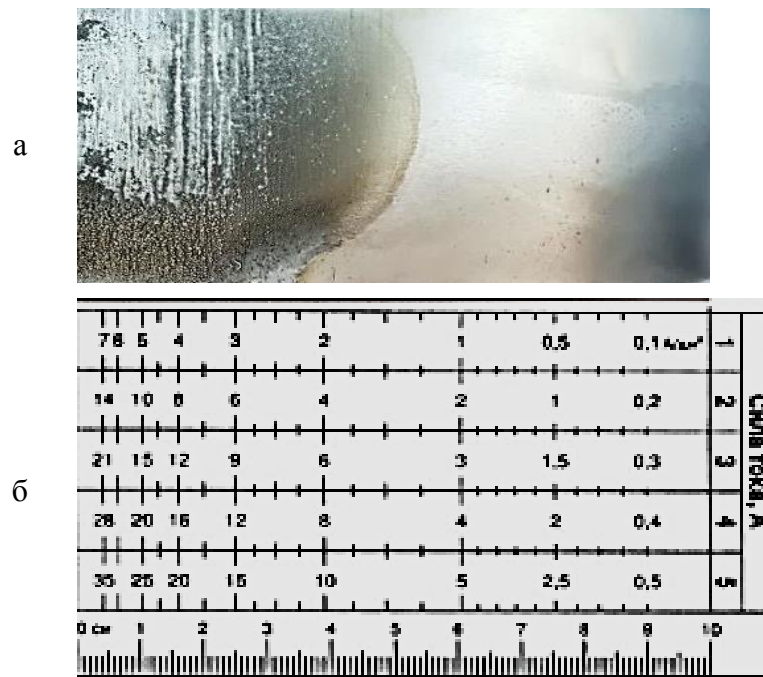


Рисунок 27 – Внешний вид: а) стального образца с цинковым покрытием, б) шкалы распределения тока на катоде

Таблица 8 – Режим электролиза цинкового слоя

Сила тока I, А	1
Время процесса τ , ч	1
Температура t, °С	20
Длина участка бездефектного покрытия x, мм	45
Оптимальная плотность тока осаждения	1 А/дм ²

Скорость осаждения покрытия, определенная по методике, указанной в подразделе 2.3.1, составила 0,28 мкм/мин.

Для повышения адгезии между слоями, а также активации цинка перед нанесением оловянного слоя, проводили осветление образцов с цинковым покрытием. Образцы осветляли в растворе азотной кислоты концентрации 30 г/дм³ (ГОСТ 9.305-84, карта 80, состав 1) в течение от 3 до 9 с. Гравиметрическим методом по ГОСТ 9.302-88 определили скорость снятия цинкового покрытия, которая составила 0,07 мкм/с. Выбрали наименьшее время выдержки в растворе – 3 с. Далее промывали образцы и наносили оловянный слой. Промывали, высушивали и осматривали: отслаивания покрытия и пузыри не были обнаружены.

3.4 Выбор электролита для нанесения второго оловянного слоя гальванотермического покрытия

Из кислых электролитов применяются растворы солей олова серной, соляной, борфтористоводородной, сульфаминовой кислот. Из щелочных, кроме станнатных, известны также пирофосфатные электролиты.

Из электролитов оловянирования наиболее простым по приготовлению является станнатный электролит оловянирования, обладающий высокой рассеивающей и кроющей способностью. Этот раствор пригоден для покрытий деталей сложной конфигурации.

Пирофосфатный электролит оловянирования также обладает высокой рассеивающей и кроющей способностью, но сложен в приготовлении.

3.4.1 Исследование выхода по току и скорости осаждения оловянных покрытий из различных электролитов

Для этого пластины из медной фольги 0,12 дм² обезжировали протиркой, разведенным в воде, окисью магния, активировали в 5 % растворе серной кислоты и высушивали. Сухие пластины взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. После этого их промывали, активировали, промывали и загружали в ванну с электролитом оловянирования и оловянными анодами. Медные пластины подключали к отрицательному выходу выпрямителя (катод), оловянные аноды - к положительному выходу выпрямителя. Включали ток на определенное время, после выключения тока медные пластины с оловянным покрытием вынимали из стакана, промывали водой, высушивали и взвешивали.

Расчет выхода металла по току:

- выход по току (ВТк) рассчитывали по формуле (10) (закон Фарадея):

$$ВТк = \frac{\delta \cdot \rho}{\tau \cdot 3,6 \cdot i_k \cdot С_{эkv}} \cdot 60, \quad (10)$$

где δ - толщина оловянного покрытия, мкм;

ρ - плотность олова, г/см³;

τ - время осаждения оловянного покрытия, мин;

i_k - плотность катодного тока электроосаждения олова, А/дм².

3,6 - коэффициент пересчета;

С_{эkv} - электрохимический эквивалент олова, мг/А·с;

60 - перевод размерности мкм/мин в мкм/ч

Толщину (δ) рассчитывали по формуле (1). Площадь покрываемой части медной пластины составляет 0,12 дм². Электрохимический эквивалент олова при его восстановлении из двухвалентных ионов составляет 0,615 мг/Кл (кислые электролиты), а при его восстановлении из четырехвалентных ионов - 0,307 мг/Кл (щелочные электролиты). Продолжительность

электролиза при 1 А/дм^2 составляла 15 мин, при $1,5 \text{ А/дм}^2$ – 10 мин, при 2 А/дм^2 – 5 мин. В таблице 9 представлены значения выхода по току и скорость осаждения в электролитах оловянирования в зависимости от катодной плотности тока.

Таблица 9 – Выход по току и скорость осаждения электролитов оловянирования

Тип электролита	Катодная плотность тока, А/дм^2	Выход по току, %	Скорость осаждения, мкм/мин
Сернокислый	1,0	97	0,49
	1,5	91	0,69
	2,0	88	0,89
Галогенидный	1,0	100	0,53
	1,5	100	0,78
	2,0	68	0,69
Станнатный	1,0	73	0,19
	1,5	58	0,22
	2,0	55	0,28
Пирофосфатный	1,0	77	0,20
	1,5	90	0,34
	2,0	94	0,48
Пирофосфатный при температуре $64 \text{ }^\circ\text{C}$	1,0	75	0,19
	1,5	70	0,26
	2,0	68	0,34

Во всех электролитах кроме пирофосфатного, работающего при комнатной температуре, с увеличением плотности тока выход по току уменьшается.

3.5 Скорость растворения цинка в различных электролитах оловянирования при нанесении второго оловянного слоя гальванотермического покрытия

Соединения цинка обладают амфотерными свойствами как в кислых ($\text{pH} < 6$), так и в щелочных ($\text{pH} > 12,5$) средах, коррозия цинка ускоряется, препятствуя образованию защитных плёнок, при значениях pH от 6 до 12,5 на цинке образуются устойчивые защитные пленки, и коррозия цинка протекает с меньшей скоростью (рисунок 28). В кислых и щелочных электролитах оловянирования цинк травится, соответственно толщина его будет уменьшаться, поэтому для выбора оптимального электролита для нанесения второго оловянного слоя, необходимо проверить скорость растворения цинка в различных электролитах оловянирования.

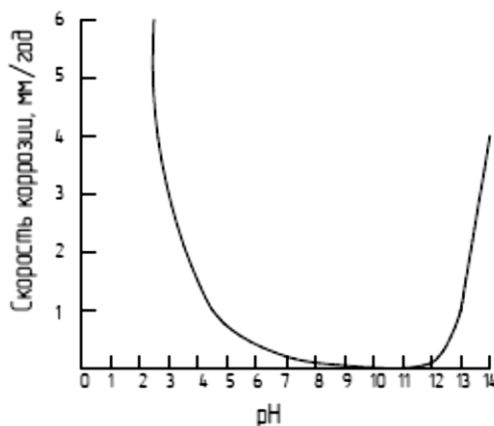


Рисунок 28 – Зависимость скорости коррозии цинка от pH среды [64]

Для определения скорости растворения цинкового покрытия в различных электролитах оловянирования были использованы стальные пластины, по 3 образца на электролит. Сначала стальные пластины обезжировали 10 мин электрохимическим способом: обработку проводили в стандартном фосфатно-щелочном растворе в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 12, состав 2 (с едким натром и жидким стеклом) при температуре 60 °С и катодной плотности тока 3 А/дм². После этого образцы последовательно промывали, активировали в растворе соляной кислоты с добавкой уротропина в соответствии с ГОСТ 9.305, карта 13, состав 3 в течение 2 минут, снова промывали и помещали в ванну слабокислого аммонийного электролита цинкования, содержащего блескообразующую добавку ЦКН-3, для нанесения цинкового покрытия в течение 30 мин., далее промывали, осветляли в растворе азотной кислоты концентрацией 30 г/дм³ в течение 3 с, промывали и высушивали.

Сухие образцы взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. и погружали на 20 с в приготовленные электролиты оловянирования: сернокислый, галогенидный, пирофосфатный и станнатный.

После выдержки в электролитах образцы промывали, высушивали и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

По разнице первоначального веса образцов с цинковым покрытием и веса после выдержки образцов в электролитах оловянирования определялась убыль цинка - количество стравленного цинка в различных электролитах оловянирования. Средние величины стравливания цинка с точностью 0,0001 г в различных электролитах оловянирования представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Значения скорости растворения цинкового покрытия в различных электролитах оловянирования

Электролит оловянирования и условия обработки (ГОСТ 9.305)	Масса стравленного цинка, г	Время обработки, с	Скорость растворения цинка $\times 10^{-4}$, г/с
Сернокислый, $t=23\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,0065	20	3,25
Галогенидный, $t=23\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,0034	20	1,70
Станнатный, $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,0025	20	1,25
Пирофосфатный, $t=23\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,0010	20	0,50
Пирофосфатный, $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,0023	20	1,15

Таким образом, электролитами с наименьшим стравливанием цинка являются пирофосфатный и станнатный, в пирофосфатном электролите, видимо, за счет образования пленки из труднорастворимого фосфата цинка.

Отработаны технологические режимы нанесения оловянного покрытия на цинковое (таблица 11) из станнатного и пирофосфатного электролитов оловянирования, в которых происходит наименьшее стравливание цинка.

Таблица 11 – Выбранные электролиты и режимы нанесения оловянного слоя

Электролит	Режимы нанесения оловянного покрытия (ГОСТ 9.305)		
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	Выход по току, %
Пирофосфатный	23	1,0	77
Станнатный	70	1,0	73

Для последующих исследований выбран стабильный в работе станнатный электролит оловянирования (ТР 1.2.2449-2015). Скорость осаждения покрытия от 0,22 мкм/мин при плотности тока 1 А/дм².

3.6 Исследование адгезии и прочности гальванотермического покрытия к стали

3.6.1 Исследование взаимной адгезии слоёв гальванотермического покрытия толщиной от 6 до 12 мкм

Определение адгезии между слоями цинка и олова проводили методом нагрева в соответствии с ГОСТ 9.302-88, образцы с покрытиями подвергали отпуску по режиму, представленному в ГОСТ 9.302-88, сначала нагревали до температуры 150 $^{\circ}\text{C}$, выдерживали при данной температуре в течении 1 ч далее охлаждали на воздухе. После проведенной ТО образцы с покрытиями были проверены на наличие дефектов методом внешнего осмотра согласно ГОСТ 9.302-88, вздутий и отслаивания обнаружены не были.

Дополнительно, после проведенного отпуска, образцы подвергали испытаниям методом нанесения сетки царапин (метод рисок) через 2-3 мм по 3 перпендикулярных линии, отслаивания покрытия в сетке и на границе царапин не наблюдалось. Результаты испытаний на адгезию представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Прочность сцепления покрытий со сталью 30ХГСА

Системы покрытий гальванотермического покрытия, обозначение по ГОСТ 9.306-85	Режим термообработки в соответствии с ГОСТ 9.302-88	Внешний вид покрытия после испытаний (ГОСТ 9.301-86)	Адгезия по ГОСТ 9.302-88
Ц2. О1. Ц2. О1; Ц2. О2. Ц2. О1; Ц2. О2. Ц2. О2; Ц4. О2; Ц4. О4; Ц4. О4. Ц2. О1; Ц2. О4. Ц2. О4; Ц4. О4. Ц2	150 °С, 1 ч	Равномерное, светло-серое, пузырей нет	Удовлетворительная (Вздутий или отслаивания покрытия от основного металла не наблюдается)

Исследование взаимной адгезии слоёв ГТП толщиной от 6 до 12 мкм методом нагрева и нанесения сетки царапин в соответствии с ГОСТ 9.302-88 показало отсутствие отслаивания покрытия в сетке и на границе царапин.

Дополнительно провели исследование прочности ГТП к стали 30ХГСА.

3.6.2 Определение прочности гальванотермического покрытия к стали 30ХГСА

методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М»

Испытания четырехслойных, трехслойных и двухслойных ГТП, сформированных соответственно при доэвтектической температуре сплава олово-цинк (до 198,5°С), двухступенчатой термообработке (150°С + 210°С) [6] и при температуре выше эвтектической сплава олово-цинк (210°С) на ударную вязкость проводили на образцах из стали 30ХГСА по 3 образца на одну систему покрытия.

Формула (11) расчета энергии удара:

$$E = 9,8 \times m \times h, \quad (11)$$

где m – масса груза, падающего на образец с покрытием (1 кг),

h – высота с которой падает груз на образец при испытании (1 м)

Внешний вид покрытия после испытаний представлен на рисунке 29.



Рисунок 29 – Внешний вид ГТП Ц4. О2. т (210, 4 ч), после испытания на определение прочности методом удара на вертикальном копре

Все покрытия на стали выдержали энергию удара не менее 9,8 Дж, отслоений и растрескивания не наблюдалось. Прочность на удар ГТП характеризует устойчивость их к динамическим нагрузкам.

3.6.3 Определение адгезионной прочности гальванотермического покрытия методом склерометрии (скретч-тестирование) по модели адгезии тонких металлических пленок

П. Бенджамина и К. Вивера

Испытания четырехслойных, трехслойных и двухслойных ГТП, сформированных соответственно при доэвтектической температуре сплава олово-цинк (до 198,5°C), двухступенчатой термообработке (150°C+210°C) [6] и при температуре выше эвтектической сплава олово-цинк (210°C) на адгезионную прочность методом склерометрии (скретч-тестирование) проводили на образцах из стали 30ХГСА по 3 образца на одну систему покрытия.

В таблице 13 представлен вид царапин на стальной поверхности с ГТП при увеличении $\times 50$.

Таблица 13 – Вид царапин после испытаний

Ц2. О2. Ц2. О1 (170°C, 8 ч)	Ц4. О4. Ц2 (150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч)	Ц4. О2 (210°C, 4 ч)

Все представленные покрытия выдержали испытание при нагрузке на индентор от 50 г до 8 кг. Видимых отслоений и вспучивания покрытий в данном диапазоне нагрузок обнаружены не были. Покрытия являются мягкими пластичными, вдавливающиеся при испытании в твердую стальную подложку. Поскольку разрушения покрытий не были

обнаружены, то для определения адгезионной прочности была выбрана максимальная нагрузка на индентор – 8 кг.

Микротвердость стали 30ХГСА, измеренная по шкале Виккерса, при нагрузке на индентор 50 г составила 225 HV или 745 МПа. Пересчитав с МПа на кг/мм² (1Па= 1,02 · 10⁻⁷ кг/мм²) микротвердость составила 75,99 кг/мм². Подставив значения в формулу (5) получим значение (a) радиус контакта при критической нагрузке равный 0,18 мм [65].

Адгезионную прочность ГТП к стали 30ХГСА рассчитали по формуле (4), подставив все известные значения, она составила 1537,6 МПа.

3.7 Исследование микротвердости гальванотермического покрытия толщиной от 6 до 12 мкм

Микротвердость ГТП толщиной от 6 до 12 мкм на образцах из стали 30ХГСА измеряли по шкале Виккерса, при нагрузке на индентор 50 г, не менее трех измерений на одном образце, в таблице 14 представлены средние значения микротвердости.

Таблица 14 - Средние значения микротвердости ГТП толщиной от 6 до 12 мкм
на образцах из стали 30ХГСА [62]

№ п/п	Покрытие		Среднее значение микротвердости по Виккерсу HV ₅₀
	Обозначение по ГОСТ 9.306	Режим термообработки	
1	Ц2. О2. Ц2. О1	–	45,6
2	Ц2. О2. Ц2. О1. т	170 °С, 8 ч	45,2
3	Ц4. О4. Ц2. О1	–	33,7
4	Ц4. О4. Ц2. О1. т	170 °С, 8 ч	29,4
5	Ц4. О4. Ц2. О1. т	150 °С, 2 ч +210 °С, 4 ч	26,5
6	Ц4. О4. Ц2	–	47,3
7	Ц4. О4. Ц2. т	170 °С, 8 ч	32,3
8	Ц4. О4. Ц2. т	150 °С, 2 ч +210 °С, 4 ч	28,7
9	Ц4. О2. т	150 °С, 2 ч +210 °С, 4 ч	46,7

Микротвердость цинкового покрытия толщиной от 6 до 12 мкм в среднем составляет 45 HV₅₀. По результатам, представленным в таблице 14 видно, что микротвердость четырехслойного ГТП толщиной 7 мкм с ТО и без ТО (строки 1 и 2, таблица 14) соответствует микротвердости цинка. Микротвердость четырехслойных покрытий с увеличенными в 2 раза толщинами первых двух слоев цинка и олова с ТО и без ТО (строки 3,4,5 таблица 14), ниже цинкового покрытия.

Микротвердость трехслойного ГТП с последним слоем цинка толщиной 2 мкм без ТО (строка 6, таблица 14) соответствует цинковому покрытию. С различными режимами ТО (строки 7 и 8, таблица 14) микротвердость ниже цинкового покрытия. Снижение микротвердости покрытия при 170 °С объясняется процессами возврата и рекристаллизации, которые происходят в цинке при нагреве. При двухступенчатой термообработке полученное значение свидетельствует о формировании вязкой композиционной структуры. Снижение микротвердости обусловлено полной термической релаксацией напряжений и созданием пластичной оловянно-цинковой матрицы.

Микротвердость двухслойного 6 мкм ГТП, последним слоем которого является олово (строка 9, таблица 14), равна микротвердости цинка. Так как после ТО на второй ступени при температуре выше эвтектики слоистость покрытия нарушается, цинк растворяется в жидком олове. В слое олова толщиной 2 мкм предел насыщения цинком достигается быстрее, чем в слое 4 мкм. На поверхности покрытия образуется твердый заэвтектический сплав с большим содержанием цинка.

Применение двухступенчатой термообработки ГТП Ц4. О4. Ц2 обеспечивает переход от зернограничного упрочнения к стабильному дисперсному упрочнению. Значение 28,7 HV₅₀ ниже твердости исходного гальванического цинка (45 HV₅₀), что подтверждает полную термическую релаксацию внутренних напряжений и завершение процессов рекристаллизации. Это гарантирует отсутствие хрупкости и высокую пластичность покрытия.

3.8 Определение суммарной рассеивающей способности электролитов при нанесении гальванотермических покрытий системы цинк-олово

Рассеивающая способность (РС) – это одно из наиболее важных свойств электролитов, способность раствора улучшать равномерность распределения осадка (металла) по поверхности нанесения. Чем выше рассеивающая способность, тем более равномерное по толщине покрытие осаждается на всей поверхности покрываемой детали.

Проводилось исследование суммарной РС по металлу электролитов нанесения покрытия на разборном катоде в щелевой ячейке. Сущность метода определения РС заключается в измерении распределения толщины покрытия по пластинам разборного катода в электролитической ячейке определённых размеров и расчёте степени отклонения распределения толщины от первичного распределения тока.

На разборный катод, состоящий из 10 пластин, последовательно наносили слои ГТП Ц2. О2. Ц2. О1. После нанесения ГТП катод разбирали на пластины, промывали и высушивали до постоянной массы. Пластины разборного катода взвешивали и определяли массу покрытия на каждой пластине Δm_n . Затем определяли среднюю массу покрытия катода $\Delta m_{ср}$, суммировав массы всех пластин и разделив на 10. Относительное распределение массы покрытия b_n

вычисляли путём деления массы пластины Δm_n на среднюю массу покрытия на катоде $\Delta m_{ср}$.

РС рассчитывали по формуле (2). Результаты измерений приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Рассеивающая способность по металлу электролитов для нанесения гальванотермического покрытия

Номер пластины	Средняя масса* покрытия на пластине Δm_n , г	Относительное распределение массы покрытия b_n	Рассеивающая способность РС, %
Покрытие Ц2. О2. Ц2. О1			
1	0,20455	1,68	47,5
2	0,18664	1,53	
3	0,16246	1,33	
4	0,13745	1,13	
5	0,11311	0,93	
6	0,10347	0,85	
7	0,08883	0,73	
8	0,07908	0,65	
9	0,07364	0,60	
10	0,06894	0,57	
* - приведена средняя масса по трём измерениям на каждой пластине разборного катода			

Исследования показали, что суммарная РС по металлу электролитов для нанесения ГТП составляет 47,5 % .

Известно, что наилучшей РС (55-68 %) обладают электролиты на основе цианистых солей, однако, в виду высокой токсичности цианистых соединений, такие электролиты используются крайне ограничено. В настоящее время в авиационной промышленности используются кислые электролиты, которые обладают РС порядка от 20 до 30 %.

Результаты суммарной РС подтверждают, что выбранные ранее режимы нанесения металлических слоёв (цинка, олова) ГТП на образцы стали 30ХГСА, можно считать оптимальными (нанесения цинкового слоя при плотности катодного тока 1 А/дм², температуре электролита 20 °С; оловянного слоя – при плотности катодного тока 1 А/дм², температуре электролита 70 °С), они обеспечат равномерность распределения нанесенного покрытия по поверхности стали.

**3.9 Технологическая схема нанесения гальванотермического покрытия
системы цинк-олово**

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 (отпуск)
Дополнительная обработка (хроматная пассивация)	
	Промывка в холодной воде
Сушка	

ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

4.1 Исследование влияние режима термической обработки на коррозионную стойкость и защитную способность гальванотермического покрытия системы цинк-олово

Состояние гальванического осадка после электролиза термодинамически неустойчиво при всех температурах. В основном равновесное состояние достигается отжигом, проводимым после электроосаждения [70].

В случае многослойных цинк-оловянных покрытий термообработка также решает задачу снижения пористости и предотвращения контактной коррозии за счет взаимной диффузии металлов.

Ключевым фактором, определяющим ЗС такого покрытия, являются параметры ТО. Без нее ЗС не превышает 400 часов.

Это ограничение связано с эвтектической природой системы Sn-Zn. Эвтектика (8% Zn, 92% Sn) плавится при 198,5°C, поэтому нагрев выше этой температуры вызывает плавление, смешение слоев и, как следствие снижение ЗС из-за ускоренной контактной коррозии.

Для верификации данного механизма были исследованы многослойные покрытия системы Zn-Sn толщиной 6-7 мкм (системы Ц2. О2. Ц2. О1 и Ц2. О1. Ц2. О1), сформированные при температуре 200 °С [71]. На примере ГТП Ц2. О2. Ц2. О1 с ТО при 200 °С в течение 6 часов [23], металлографический анализ показал существенные изменения в его микроструктуре (рисунок 30). Исходная слоистая структура была нарушена. В результате обработки сформировались обособленные конгломераты заэвтектической фазы с высоким содержанием цинка (участок 2 на рисунке 30, таблица 16). Данные образования распределены неравномерно в матрице эвтектического состава (участок 1 на рисунке 30, таблица 16) [71].

Первые продукты коррозии стали обнаружили после 400 ч испытаний в КСТ.

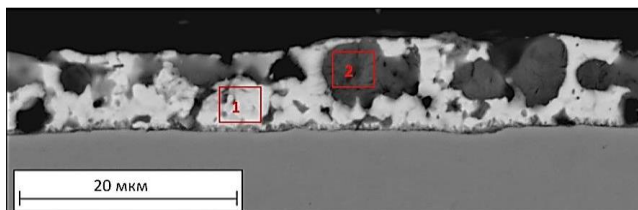


Рисунок 30 – Микроструктура гальванотермического покрытия Ц2. О2. Ц2. О1 на стали 30ХГСА, сформированного после термической обработки при температуре 200 °С в течение 6 ч

Таблица 16 – Химический состав гальванотермического покрытия Ц2. О2. Ц2. О1.т на стали 30ХГСА, сформированного после термической обработки при температуре 200 °С в течение 6 ч

Место анализа (рисунок 30)	Содержание элементов, % масс.			
	Fe	Zn	Sn	O
1	1,3	5,0	77,2	16,5
2	1,3	38,7	27,1	30,1

Уменьшение времени выдержки ТО на 4 ч привело к увеличению ЗС ГТП на 100 ч. На примере ГТП Ц2. О1. Ц2. О1. (рисунке 31) представлен внешний вид образца после 500 ч экспозиции в КСТ. На поверхности покрытия видны белые продукты коррозии цинка в тех местах, где локализуется сплав заэвтектического состава (обогащенного цинком), а также более темные области в местах локализации сплава эвтектического состава. На границах этих двух фаз выступили продукты коррозии железа.



Рисунок 31 – Внешний вид образца из стали 30ХГСА размером 100×50 мм с ГТП Ц2. О1. Ц2. О1. т. хр, сформированного термообработкой при 200 °С в течение 2 ч, после 500 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

Указанные заэвтектические фазы обладают невысокими защитными свойствами и быстро разрушаются при ускоренных коррозионных испытаниях в КСТ. В связи с этим, создавая многослойное защитное покрытие, важно не допускать их формирования в значительных объемах, так как это кардинально снижает коррозионную стойкость ГТП в целом.

Исследование кинетики образования диффузионных переходных зон в системе Zn-Sn проводили путем анализа микроструктуры покрытия. Для этого использовали образец с увеличенной (более чем в 2 раза) толщиной слоев, полученный после термической обработки при температуре 185 °С (ниже эвтектики Sn-Zn) в течение 24 ч [22].

Как показал элементный анализ (рисунок 32, а, таблица 17), длительный нагрев приводит к различной диффузионной активности компонентов. Диффузия олова в цинк (участки 1 и 3, рисунок 32, а) и цинка в олово (участки 2 и 4, рисунок 32, а) протекает равномерно, а на межфазной границе возникает прослойка эвтектики. Дальнейшая диффузия сопровождается активным перемещением избыточного цинка в оловянные слои, где он концентрируется, образуя

растущую фазу заэвтектического состава (участок 5, рисунок 32, а). Рост этой фазы происходит перпендикулярно границе раздела, в толще слоя эвтектического сплава олова с цинком (участок 2, рисунок 32, а) [71,73].).

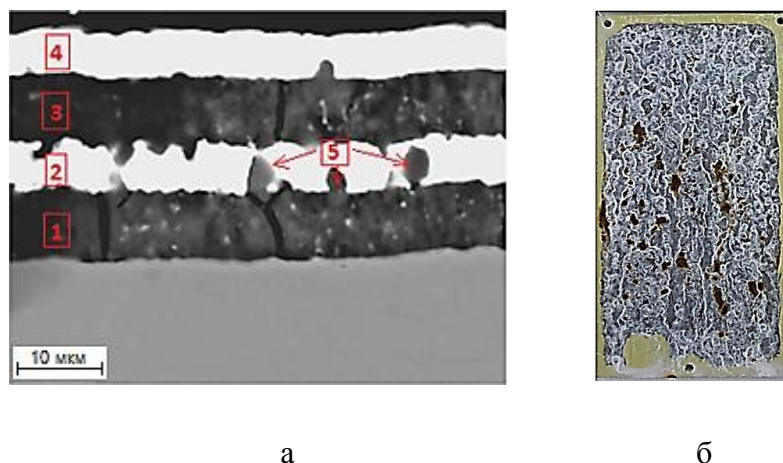


Рисунок 32 – Четырёхслойное покрытие Ц5. О5. Ц5. О5. т после его термической обработки при температуре 185 °С в течение 24 ч: а) микроструктура, электронное изображение структуры образца в режиме обратно-отраженных электронов. х 5 000, б) внешний вид ГТП Ц2. О1. Ц2. О1. т, сформированного при 185 °С в течении 12 ч, после ускоренных коррозионных испытаний в течение 500 ч [62]

Присутствие в оловянных слоях двух фаз — доэвтектического и заэвтектического сплавов — создаёт в поверхностном слое микрогальванические пары за счёт различия их стационарных потенциалов, что инициирует коррозию. Фаза заэвтектического состава, обладающая более отрицательным потенциалом (участок 5, рисунок 32, а, таблица 17), выступает в качестве анода, на котором происходит растворение цинка. В то же время фаза доэвтектического состава с менее отрицательным потенциалом (участок 4, рисунок 32, а, таблица 17) служит катодом, где осуществляется восстановление кислорода.

Данный механизм подтверждается результатами ускоренных коррозионных испытаний в КСТ стальных образцов с четырёхслойными ГТП систем Ц2. О1. Ц2. О1 и Ц2. О2. Ц2. О1, сформированными при 185 °С в течение 12 часов (рисунок 32, б) [71].

Таблица 17 – Химический состав четырёхслойного покрытия на стали 30ХГСА после его термической обработки при температуре 185 °С в течение 24 ч

Место анализа (рисунок 32, а)	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

При понижении температуры до 180 °С уже после 2 ч обработки наблюдается образование фазы заэвтектического состава на границах цинкового и оловянного слоёв в виде темных пятен, расположенных на границе раздела слоёв олова и цинка рисунок 33, а. С увеличением продолжительности времени процесс образования фазы заэвтектического состава усиливается и при времени обработки 12 ч фаза заэвтектического состава практически полностью прорастает через 5 мкм оловянный слой рисунок 33, б.

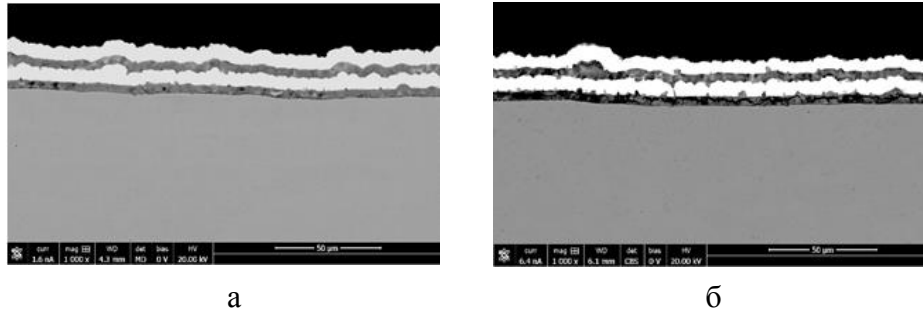


Рисунок 33 – Микроструктура покрытия Ц5. О5. Ц5. О5. т общий вид, $\times 1000$: а) ТО 180°С, 2ч; б) ТО 180°С, 12ч

Снижение температуры ТО до 170 °С было предпринято для минимизации образования и, главное, полного прорастания оловянного слоя заэвтектическим сплавом цинк-олово, что должно было повысить ЗС. Несмотря на это, после 8-часовой выдержки [62] защитные свойства ГТП (толщина от 6 до 7 мкм) остались низкими: в КСТ его ЗС не превысила 400 ч (рисунок 35а). На микрофотографии (рисунок 34) чётко наблюдается прорастание заэвтектического сплава (участок 3) через слой олова (участок 2). Данные элементного анализа представлены в таблице 18 [71].

Зависимость ЗС от толщины демонстрирует положительный эффект: двукратное утолщение первых двух слоёв (Zn и Sn) коррелирует с увеличением ЗС в 1,5 раза (рисунок 35, б).

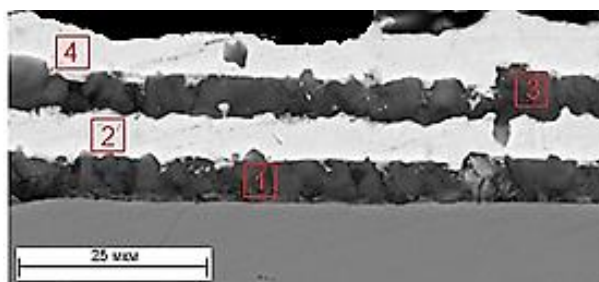


Рисунок 34 – Микроструктура гальванотермического покрытия Ц5. О5. Ц5. О5. т на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке при температуре 170 °С в течение 8 ч

Таблица 18 – Химический состав четырёхслойного покрытия Ц5. О5. Ц5. О5. т на стали 30ХГСА (ТО при температуре 170 °С в течение 8 ч)

Место анализа (рисунок 34)	Содержание элементов, % масс.			
	Fe	Zn	Sn	O
1	6,7	57,8	7,2	27,5
2	1,0	3,2	95,8	н/о
3	0,7	54,6	9,9	34,8
4	0,4	2,4	97,2	н/о

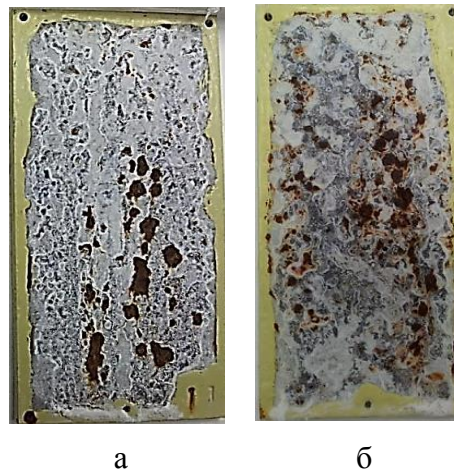


Рисунок 35 – Внешний вид гальванотермического покрытия, сформированного при термообработке 170 °С и времени выдержки 8 ч: а) Ц2. О2. Ц2. О1. т, после 400 ч; б) Ц4. О4. Ц2. т, после 600 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ.

ЗС ГТП толщиной от 9 до 12 мкм (систем Ц4. О4. Ц2 и Ц4. О4. Ц2. О1) с хроматной обработкой после ТО увеличивается до 14000 ч.

На рисунке 36, в таблице 19 представлены микроструктура и химический состав ГТП, прошедшего ТО при температуре 160 °С и времени выдержки 12 часов [62].

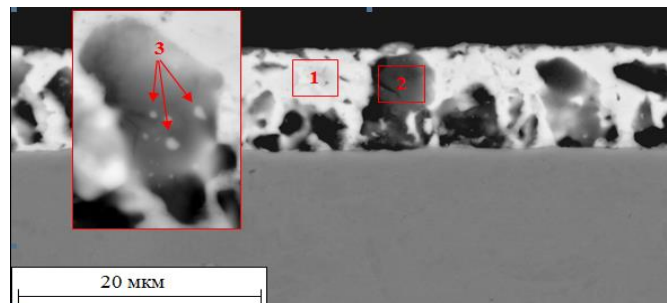


Рисунок 36 – Микроструктура гальванотермического покрытия Ц4. О4. Ц2. т на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке при температуре 160 °С в течение 12 ч

Таблица 19 – Химический состав покрытия на стали 30ХГСА после его термической обработки при температуре 160 °С в течение 12 ч

Место анализа (рисунок 36)	Содержание элементов, % масс.			
	Fe	Zn	Sn	O
1	0,9	2,6	89,7	6,8
2	1,4	23,2	51,8	22,0
3	1,5	16,3	71,6	10,2

Сплав заэвтектического состава (участок 2, рисунок 36, таблица 19) прорастает до поверхности покрытия, и, следовательно, будет провоцировать коррозию всего покрытия.

Понижение температуры до 160 °С и уменьшение времени выдержки на 2 ч, ГТП без последующего хромирования с толщиной оловянных слоев 4 мкм (рисунок 37, а), привело к увеличению ЗС более чем в 2 раза по сравнению с ГТП Ц2. О2. Ц2. О1. т, сформированного при ТО 170 °С и времени выдержки 8 ч (рисунок 35, а).

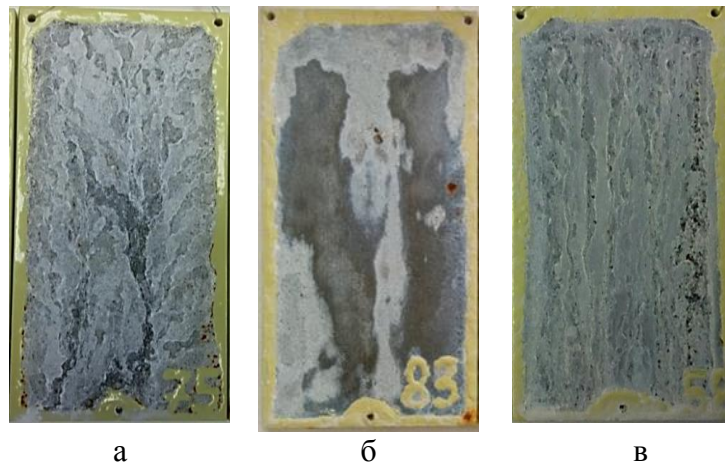


Рисунок 37 – Внешний вид гальванотермического покрытия, сформированного при термообработке 160 °С и времени выдержки после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ: а) Ц2. О4. Ц2. О4. т – 6 ч, после более 850 ч; б) Ц4. О4. Ц2. т. хр – 6 ч, после более 8500 ч; в) Ц2. О2. Ц2. О2. т. хр – 4 ч, после более 8000 ч.

ЗС ГТП от 6 до 9 мкм, Ц2. О2. Ц2. О2. т. хр, при времени выдержки 4 ч увеличилась до 8000 ч достигнутой ранее ЗС ГТП от 9 до 12 мкм при 160°С – 6 ч без последующего хромирования [62] (рисунок 37, а и в). ЗС ГТП от 9 до 12 мкм, Ц4. О4. Ц2. т. хр, при времени выдержки 6 ч увеличилась до 8500 ч (рисунок 37, б).

Для повышения ЗС ГТП было предложено снизить температуру ТО до 150 °С. На рисунке 38 представлена микроструктура четырехслойного ГТП, сформированного при температуре 150 °С и времени выдержки 16 часов [30,62,71,74]. Также на рисунке 38 приведен качественный профиль распределения цинка и олова по толщине покрытия. Видно, что при данном режиме ТО сохраняется четкая слоистость покрытия, за 16 ч фаза заэвтектического состава диффундировала

к внешней поверхности покрытия. Вследствие низкой КС заэвтектического сплава в местах выхода этой фазы через 3000 ч экспозиции в КСТ началась коррозия стали (рисунок 39, а).

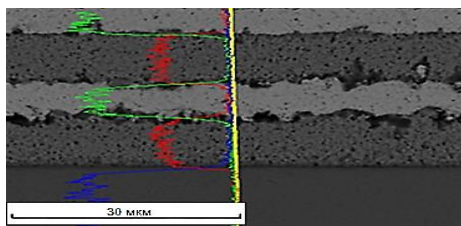


Рисунок 38 – Микроструктура ГТП Ц10. О5. Ц10. О5. т на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке при температуре 150 °С в течение 16 ч, профиль распределения элементов в покрытии (красная линия – цинк, зеленая линия – олово), x3500.

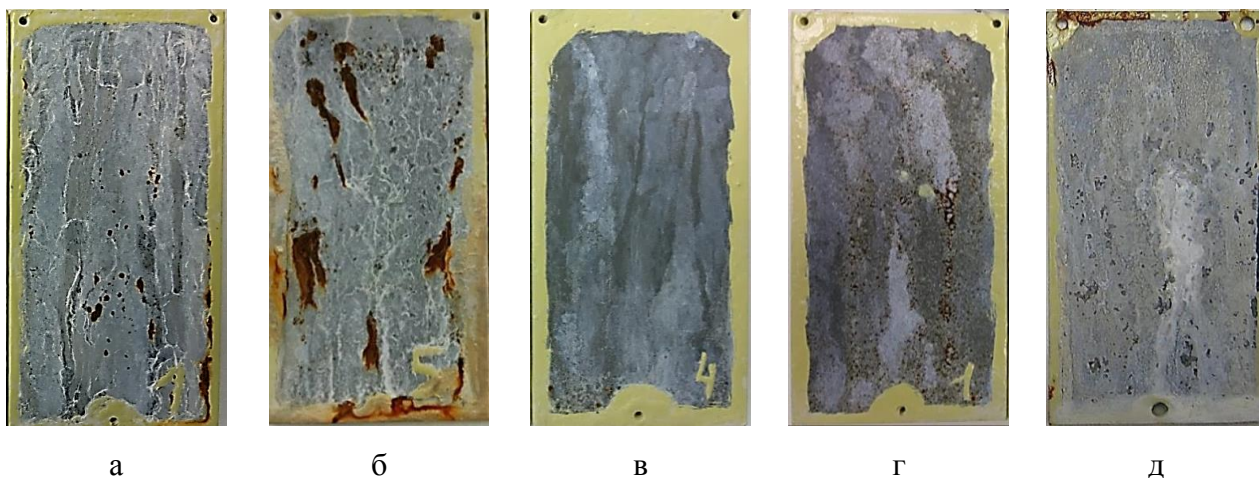


Рисунок 39 – Внешний вид гальванотермического покрытия, сформированного при термообработке 150 °С и времени выдержки после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ:

- а) Ц2. О2. Ц2. О1. т. хр - 16 ч, после 3500 ч; б) Ц2. О2. Ц2. О1. т - 14 ч, после 4300 ч;
в) Ц2. О2. Ц2. О1. т. хр - 8 ч, после более 10000 ч; г) Ц2. О2. Ц2. О1. т. хр - 4 ч, после более 9000 ч; д) Ц2. О1. Ц2. О1. т. хр - 3 ч, после 12000 ч

ГТП от 6 до 9 мкм с последующим хроматированием после ТО при постепенном уменьшении времени выдержки при температуре 150 °С до 8 ч и ниже (до 3 ч) [71] ЗС увеличивается до 12000 ч (рисунок 39 д). ЗС ГТП системы Ц2. О2. Ц2. О1 с ТО при температуре 150 °С в течении 14 ч без хроматирования в 10 раз выше ЗС при ТО 170°С – 8 ч.

При ТО ниже температуры эвтектики (198,5 °С) взаимная диффузия олова и цинка протекает преимущественно по механизму замещения: более крупные атомы олова (радиус $225 \cdot 10^{-12}$ м) замещают атомы цинка (радиус $139 \cdot 10^{-12}$ м). По-видимому, после достижения определённой концентрации цинка в олове дальнейшая диффузия цинка в оловянно-цинковый сплав переходит на механизм внедрения (рисунок 32, а, 34, 36). В пользу этой гипотезы свидетельствуют образование диффузионной пористости в цинковом слое и локальное интенсивное прорастание заэвтектических фаз в сплав.

Однако указанные режимы ТО не гарантируют полного обезводороживания стали [71], а увеличение времени выдержки может ухудшить комплекс свойств покрытия, включая КС и ЗС.

Термообработка выше температуры плавления эвтектики (198,5 °С), хотя и обеспечивает обезводороживание, приводит к нежелательному перемешиванию слоёв с образованием зон заэвтектического состава, что резко снижает ЗС. Кроме того, возможно оплавление и частичное стекание покрытия. Для предотвращения стекания ТО целесообразно проводить ниже температуры плавления олова (231,97 °С). В связи с этим в качестве экспериментального режима была выбрана длительная ТО в диапазоне 198,5–231,97 °С, конкретно при температуре 210 °С.

Нагрев выше эвтектической температуры практически полностью устраняет результаты процессов, протекавших на предыдущей низкотемпературной стадии. Это объясняется на несколько порядков более высокой скоростью диффузии в жидкой фазе по сравнению с твердофазной диффузией, что подтверждается данными микроструктурного анализа.

На рисунке 40 и в таблице 20 представлены микроструктура и элементный состав четырёхслойного ГТП, полученного по двухступенчатому режиму ТО.

Покрытие с тонкими оловянными слоями (1 мкм), сформированное таким методом, показало низкую ЗС в условиях КСТ (рисунок 41, а). Следовательно, использование оловянных слоёв толщиной 1 мкм при данном режиме ТО недопустимо. В то же время увеличение толщины первых двух слоёв (цинка и олова) вдвое привело к десятикратному росту ЗС (рисунок 41, б).

Несмотря на хаотичное распределение фаз заэвтектического состава (участки 2 и 4, рисунок 40, таблица 20) в эвтектической матрице (участок 3, рисунок 40, таблица 20), данное покрытие продемонстрировало рекордную ЗС. Первые признаки коррозии на образцах без хромирования появились лишь после 10000 часов, а на образцах с хроматной пассивацией — после 26000 часов испытаний в КСТ (рисунок 41 в) [71].

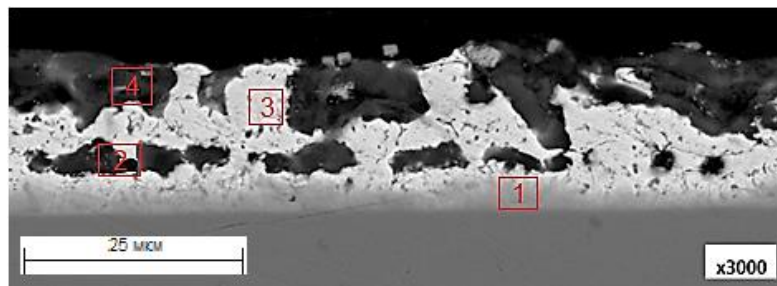
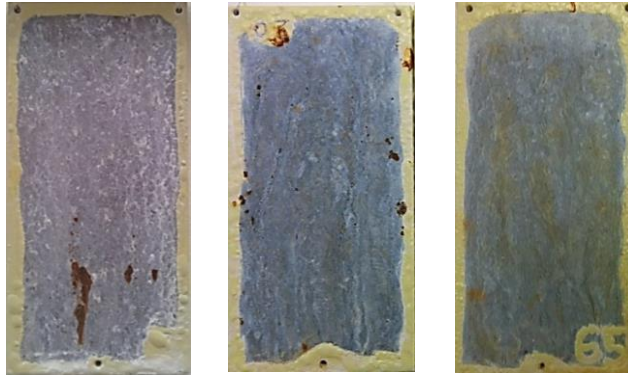


Рисунок 40 – Микроструктура гальванотермического покрытия Ц5. О5. Ц5. О5. т на стали 30ХГСА, сформированного по двухступенчатому режиму термической обработки:

150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч

Таблица 20 – Химический состав четырёхслойного покрытия Ц5. О5. Ц5. О5. т на стали 30ХГСА после его двухступенчатой термической обработки: 150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч

Место анализа (рисунок 40)	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



а

б

в

Рисунок 41 – Внешний вид ГТП, сформированного при ТО 150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч, после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ: а) Ц2. О1. Ц2. О1. т., после 900 ч; б) Ц4. О4. Ц2. т, после более 10000 ч; в) толщиной 8 мкм Ц2. О2. Ц2. О2. т. хр., после более 26000 ч

Значительное повышение ЗС покрытия, по-видимому, вызвано образованием слоя тройного композиционного покрытия Fe-Zn-Sn (участок 1, рисунок 40) на поверхности стали, который эффективно препятствует коррозионному повреждению стали. Данный слой образуется в результате взаимной диффузии олова, цинка в стальную основу [71].

4.1.1 Исследование влияния режима термической обработки на рельеф поверхности гальванотермического покрытия

Режим ТО существенным образом влияет на рельеф поверхности ГТП. 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.

Отпуск стальных образцов с ГТП при температуре 185 °С, времени выдержки 8 и 12 ч и 200 ± 10 °С – от 1 до 6 ч (строки 6-9, таблица 21), с охлаждением на воздухе, приводит к увеличению шероховатости поверхности ГТП за счет образования наростов каплевидной формы, количество которых и размер увеличивается с увеличением времени выдержки. Полуколичественный анализ нароста показал наибольшее содержание олова (строки 6-9). Видимо при температуре выше эвтектики олово расплавляется и для уменьшения поверхностного натяжения собирается в капли на неровностях или дефектах поверхности. Внешний вид образцов с ГТП представлен в таблице 21.

слоем цинка (строка 5, таблица 21) после двухступенчатой ТО наростов твердой оплавленной эвтектики олово-цинк не обнаружено.

Шероховатость покрытий без ТО и с ТО при температуре до эвтектики сплава олово-цинк не меняется по сравнению с шероховатостью поверхности стали (строки 1, 2, 3 и 10).

Полуколичественный анализ с поверхности образцов с ГТП Ц4. О4. Ц2 без ТО (строка 2) и при двухступенчатой ТО до исп. в КСТ и после 26000 ч (строка 5) показал, что после двухступенчатой ТО содержание цинка и олова в соотношении 3 к 2 (в вес. %), что говорит о том, что диффузия прошла равномерно и фронтально (исходное соотношение в покрытии было 6 мкм Zn и 4 мкм Sn, примерно 60/40 или 3/2). После коррозионных испытаний на поверхности в основном наблюдаются, видимо, продукты коррозии цинка (Zn – 68% (по весу), O – 28% (по весу), Cl – 1% (по весу)), а Sn – 3% (по весу).

Для уменьшения шероховатости на поверхности ГТП и для достижения максимальной ЗС необходимо проводить двухступенчатую ТО, сначала 2 ч при температуре 150 °С далее повышая температуру до 210°С и выдерживая 4 ч [71]. Первый этап ТО создает «каркас» из твердых растворов, удерживающий расплав. На втором этапе образуется равномерная по всей плоскости раздела покрытий жидкая фаза (расплав) в зонах где Sn и Zn уже перемешались на первой ступени, в результате чего диффузия будет идти интенсивно, превращая покрытие в монолитный сплав с твердыми включениями цинка в эвтектической матрице.

4.2 Определение защитных свойств хроматных покрытий на гальванических покрытиях до и после термообработки

Для предохранения от коррозии, а также улучшения и сохранения внешнего вида цинковые покрытия подвергают дополнительной химической обработке кратковременным погружением в пассивирующий хроматный раствор.

Необходимо было проверить, как влияет на защитные свойства хроматной пленки очередность проведения ТО образцов с ГТП и цинковым покрытием до хроматирования или после хроматирования.

Для этого ГТП различных систем с последним слоем олова и с последним слоем цинка, и цинковое покрытие обработали в растворе состава по ГОСТ 9.305-84 (карта 81, состав 2) в течение 15 с до проведения ТО и после.

Защитные свойства хроматной пленки на ГТП и цинковом покрытии определяли до и после ТО методом капли с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88, приложение 8).

При проведении контроля пять капель раствора наносили на контролируемую поверхность и выдерживали до появления сплошного темного пятна. Защитные свойства считают удовлетворительными, если появление сплошного, темного пятна наступает по

истечении 60 с (для хромированного цинкового покрытия по ГОСТ 9.302-88). В случае получения неоднозначных результатов наносили ещё пять капель раствора.

Результаты испытания представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Защитная способность хроматного покрытия на ГТП и цинковом покрытии в зависимости от очередности проведения ТО

Покрытия	Коррозионная стойкость гальванических покрытий с хроматной обработкой, мин	
	До ТО	После ТО 150 °С, 2 ч
Ц9	18	менее 1
Ц2. О2. Ц2. О1	7	менее 1
Ц4. О4. Ц2	15	менее 1

По результатам проведенных испытаний установлено, что ЗС ГТП и цинкового покрытия с хроматной обработкой ухудшается после проведения ТО. Поэтому для повышения ЗС ГТП и цинкового покрытия необходимо проводить ТО перед хромированием.













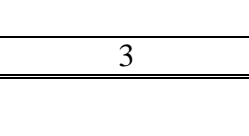
4.3 Влияние дополнительной хроматной обработки на коррозионную стойкость и защитную способность гальванотермических покрытий

Проведено исследование влияния наличия хроматной пассивации на КС и ЗС ГТП по сравнению с кадмиевым покрытием на углеродистой стали 30ХГСА в КСТ. Результаты КС и ЗС ГТП с различными режимами ТО и кадмиевого покрытия с последующим хромированием и без хромирования представлены в таблице 23 [71].







Таблица 23 – Результаты коррозионной стойкости и защитной способности ГТП с различными режимами термической обработки с последующим хромированием и без хромирования

Покрытие	Режим термо-обработки	Внешний вид покрытия с первыми продуктами коррозии покрытия	Время появления первых продуктов коррозии, ч	
			покрытия	стали
1	2	3	4	5
Покрытия толщиной 6-9 мкм				
Без хромирования				
Кдб. фос.окс	200°С, 2 ч		600	1500
Ц2.О2.Ц2.О1	150 °С, 14 ч		26	4300

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

Ц2.02.Ц2.01	170°C, 8ч		23	400
Ц2.01.Ц2.01	170°C, 8ч		23	200
Ц2.01.Ц2.01	185°C, 2ч		40	400
Ц2.01.Ц2.01	185°C, 4ч		40	400
Ц2.01.Ц2.01	185°C, 8ч		40	600
Ц2.01.Ц2.01	185°C, 12ч		40	500
Ц2.01.Ц2.01	150°C, 2ч + 210°C, 4ч		23	900
Ц2.02.Ц2.01	150°C, 2ч + 210°C, 4ч		23	900
С хроматированием				
Ц2.01.Ц2.02.xp	150 °С, 3 ч		103	790
Ц2.01.Ц2.01.xp	150 °С, 3 ч		103	12000
Ц2.02.Ц2.01.xp	150 °С, 4 ч		116	9000
Ц2.02.Ц2.01.xp	150 °С, 8 ч		116	10000
Ц2.02.Ц2.01.xp	150 °С, 6 ч		144	8000
Ц2.02.Ц2.01.xp	150 °С, 16 ч		139	3500
Ц2.02.Ц2.02.xp	160 °С, 4 ч		116	8000
Ц2.02.Ц2.01.xp	170 °С, 4 ч		144	9000
Ц2.01.Ц2.01.xp	200°C, 2ч		103	15000
Ц2.01.Ц2.02.xp	200°C, 2ч		103	500
Ц2.02.Ц2.01.xp	150°C, 2ч + 210°C, 4ч		121	26000
Покрyтия толщиной 9-12 мкм				
Без хроматирования				
Ц4.04.Ц2	150°C, 14 ч		26	3800
Ц2.04.Ц2.04	160 °С, 6 ч		24	850
Ц4.04.Ц2	170°C, 8ч		23	600

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

Ц4.О4.Ц2	150°C, 2ч + 210°C, 4ч		23	10000
С хроматированием				
Кд9. фос. окс. нхр	200°C, 2 ч		1100	26000
Кд12.хр	200°C, 2 ч		670	13000
Ц4.О4.хр	150 °С, 16 ч		139	3800
Ц4.О4.Ц2.О1.хр	150 °С, 8 ч		144	6700
Ц4.О4.Ц2.О1.хр	150 °С, 16 ч		139	6500
Ц4.О4.Ц2.О1.хр	170 °С, 6 ч		144	3800
Ц4.О4.Ц2.О1.хр	170 °С, 8 ч		116	14000
Ц4.О4.Ц2.хр	160 °С, 6 ч		121	8500
Ц4.О4.Ц2.хр	150°C, 2ч + 210°C, 4ч		116	26000
Ц4.О4.Ц2.О1.хр	150°C, 2ч + 210°C, 4ч		116	26000

Из представленных данных в таблице 23 следует, что ЗС хроматированных кадмиевых покрытий во много раз выше, чем не хроматированных. Ближе всего по ЗС к хроматированному кадмиевому покрытию является хроматированное ГТП с двухступенчатой ТО.

Проведена оценка зависимости ЗС ГТП на углеродистых сталях от технологических факторов.

Для нехроматированных образцов толщиной ГТП 6-9 мкм (таблица 23) большую роль играет режим ТО: так для ГТП системы Ц2. О1. Ц2. О1 (Ц2. О2. Ц2. О1) с прогревом до температуры 198,5 °С (от 170 до 185 °С и выдержке от 8 до 12 ч) ЗС составляет менее 1000 ч в КСТ [71]. 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. Применение ступенчатого нагрева позволяет увеличить ЗС до 10000 часов в КСТ (таблица 23).

ЗС хроматированных образцов различных систем ГТП толщиной 6-9 и 9-12 мкм (таблица 23) при ТО от 150 до 200 °С и выдержке от 2 до 16 ч выдержки способствует увеличению ЗС (более 15000 часов при экспозиции в КСТ). При ступенчатом нагреве 150°C, 2ч + 210°C, 4ч ЗС – более 26000 ч в КСТ, что соответствует ЗС хроматированного кадмиевого покрытия.

На рисунках 42 и 43 представлены графические зависимости КС и ЗС ГТП толщиной от 9 до 12 мкм систем Ц4. О4. Ц2, Ц4. О4. Ц2. О1 и Ц2. О4. Ц2. О4 от режима ТО без последующего хромирования и с хромированием после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ.

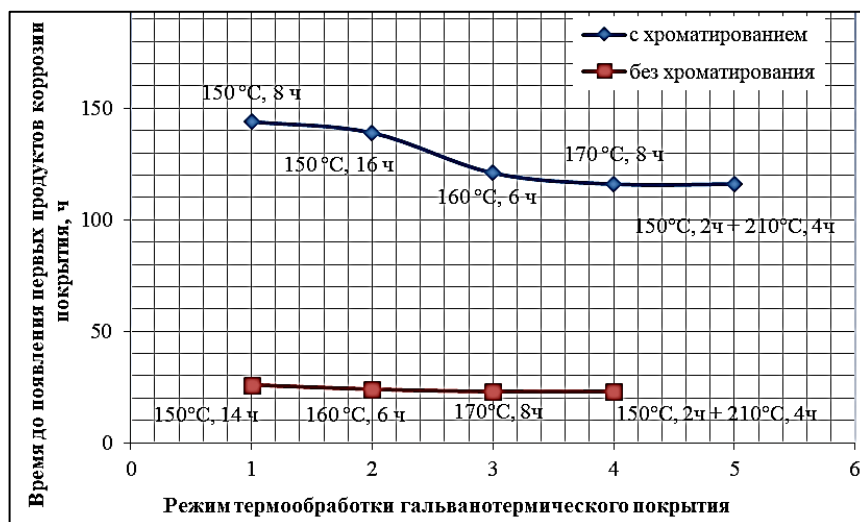


Рисунок 42 – Зависимость коррозионной стойкости от режима термической обработки гальванотермических покрытий различных систем толщиной от 9 до 12 мкм без последующего хромирования и с хромированием

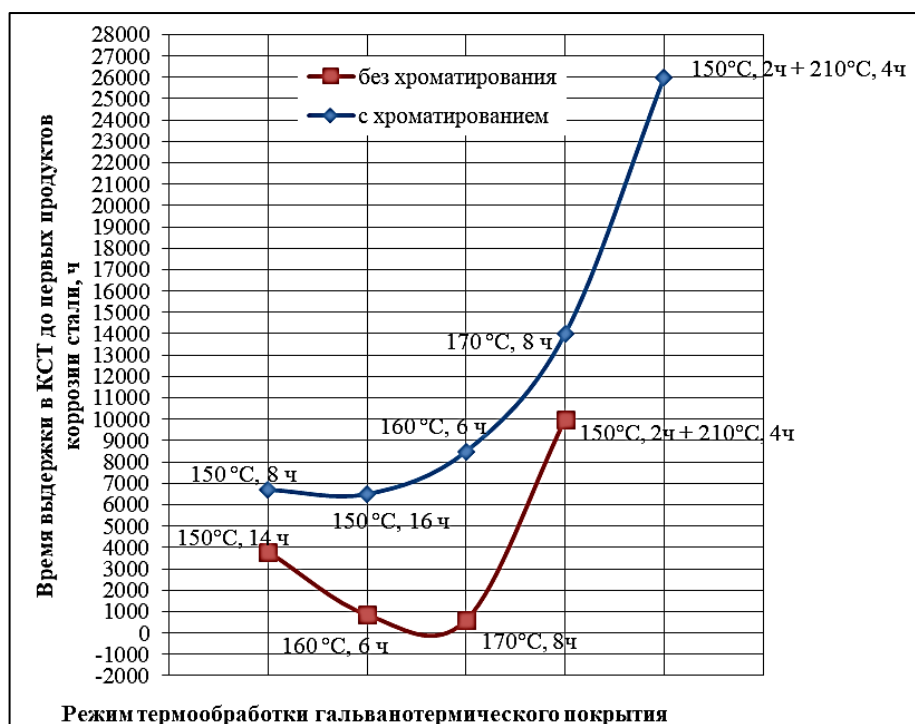


Рисунок 43 – Зависимость защитной способности от режима термической обработки гальванотермических покрытий различных систем толщиной от 9 до 12 мкм без последующего хромирования и с хромированием

Рассмотрим графики зависимости КС от режима ТО ГТП без последующего хромирования. КС ГТП составила от 23 до 26 ч (таблица 23, рисунок 42). Проведение ТО при

температуре ниже эвтектики сплава олово-цинк привело к сохранению слоистой структуры ГТП, по мере понижения температуры до 150 °С ЗС покрытия повышалась (рисунок 43). Получена максимальная ЗС покрытия Ц4. О4. Ц2 без хроматной пассивации, сформированного при двухступенчатой ТО (таблица 23, рисунок 43).

Установлено, что:

– режим формирования ГТП не влияет на увеличение КС, но заметно изменяет характер коррозионного разрушения покрытия;

– наличие хроматной пленки на поверхности ГТП увеличивает КС конверсионных пленок до 144 ч в КСТ (таблица 23, рисунок 42) и способствует увеличению ЗС ГТП Ц4. О4. Ц2 с 10000 до 26000 ч (таблица 23, рисунок 43);

– увеличение толщины верхнего слоя олова ГТП до 4 мкм (система ГТП Ц2. О4. Ц2. О4) ухудшает качество хроматной плёнки.

Проведены исследования причины высокой ЗС хроматированного ГТП с двухступенчатой ТО.

После проведения отпуска (второй ступени) при температуре плавления эвтектики (210°С), согласно работе [76], сплавы олово-цинк, с концентрациями близкими к эвтектическим, имеют равномерную структуру с наличием дисперсных частиц второй фазы равноосной формы. Кристаллизация начинается с переохлаждения не менее 100 °С и пересыщения жидкости оловом и цинком, с последующим спинодальным распадом пересыщенного жидкого раствора. Цинк при застывании стремится сформировать сложные кристаллы, которые растут неравномерно. Олово меняет поверхностное натяжение и характер кристаллизации цинка, обеспечивает кристаллизацию цинка в виде «цветов», рисунок проявляется на поверхности покрытия после хроматной пассивации. На рисунке 44 представлен внешний вид поверхности ГТП после двухступенчатой термообработки и хроматной пассивации.

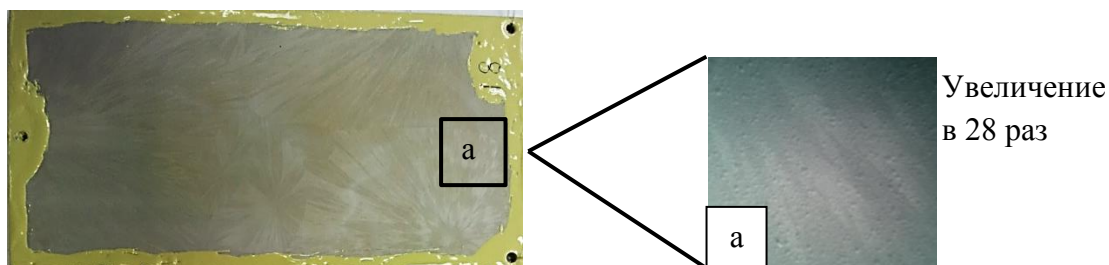


Рисунок 44 – Внешний вид ГТП с двухступенчатой обработкой после хроматирования

Микроструктура и элементный состав покрытия до коррозионных испытаний представлена на рисунке 45.

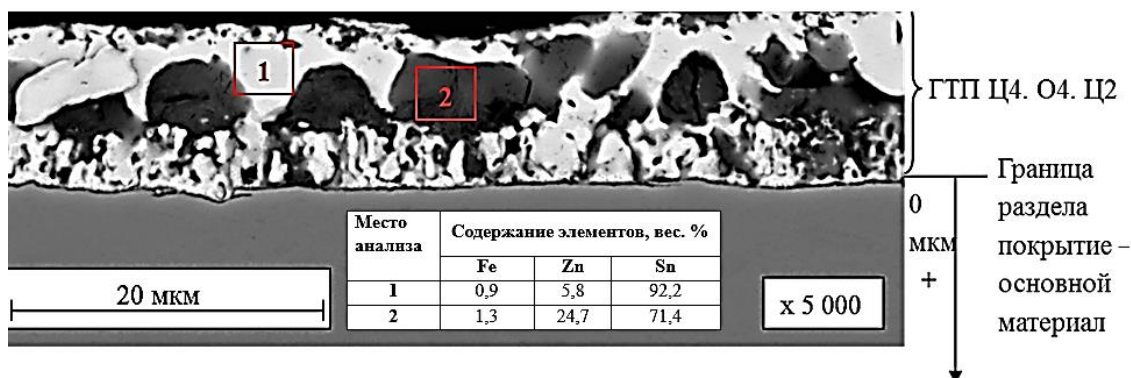


Рисунок 45 – Микроструктура ГТП до коррозионных испытаний

Светлая область микроструктуры (место анализа 1, рис. 45) является фазой эвтектического состава, а темная с большим содержанием цинка – фазой заэвтектического состава (место анализа 2, рис. 45).

При обработке в кислом хроматном растворе на поверхности ГТП протекают электрохимические процессы, зависящие от состава сплава:

- на анодных участках, представленных заэвтектическим сплавом, происходит частичное растворение цинка с образованием ионов Zn^{2+} .

- на катодных участках, соответствующих эвтектическому сплаву, идет восстановление шестивалентного хрома Cr^{6+} до трехвалентного Cr^{3+} и выделение водорода (H_2), что схематически показано на рисунке 46.

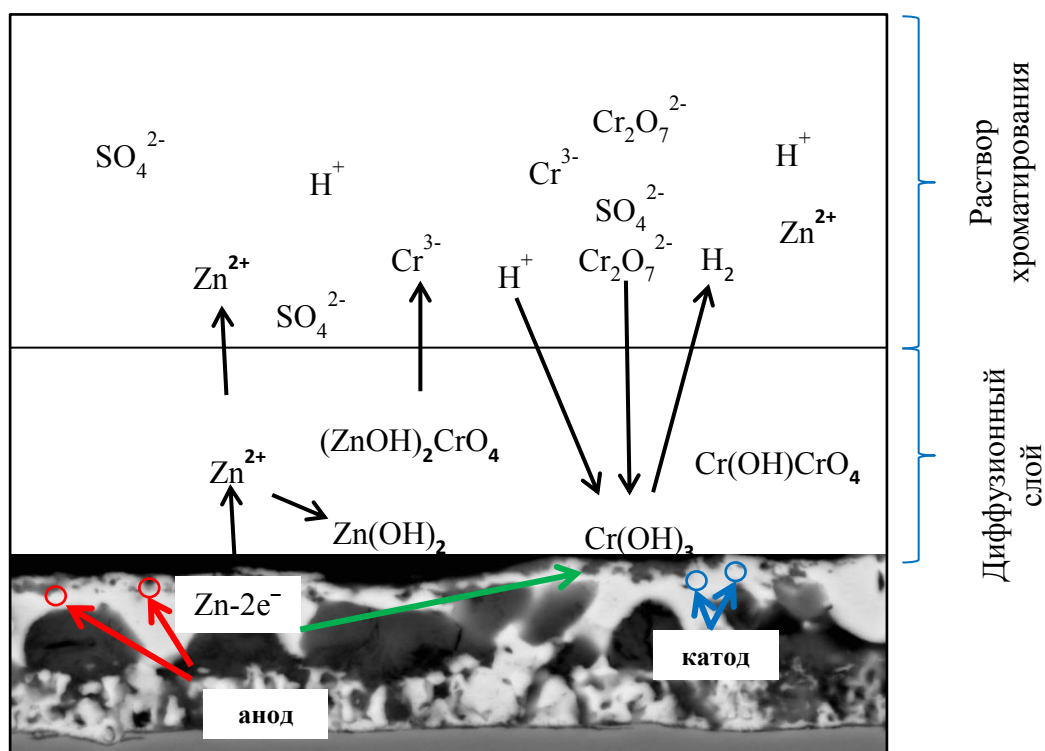


Рисунок 46 – Схема взаимодействия цинка, содержащегося в составе фаз заэвтектического состава поверхности ГТП с хроматным раствором

Суммарную реакцию восстановления хромат-ионов цинком можно представить следующим уравнением [77]: $3\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

В результате катодных реакций концентрация ионов водорода (H^+) в приграничном слое снижается, что вызывает его резкое подщелачивание. В этой щелочной среде достигается предел растворимости соединений цинка и хрома. Это приводит к осаждению промежуточных продуктов – гидроксидов и солей цинка и хрома, а также формированию сложных комплексных соединений. В итоге на поверхности начинает формироваться конверсионная хроматная пленка. [78].

Структура и линейный профиль ГТП с хроматной обработкой после испытаний в КСТ в течение 26000 ч представлены на рисунке 47.

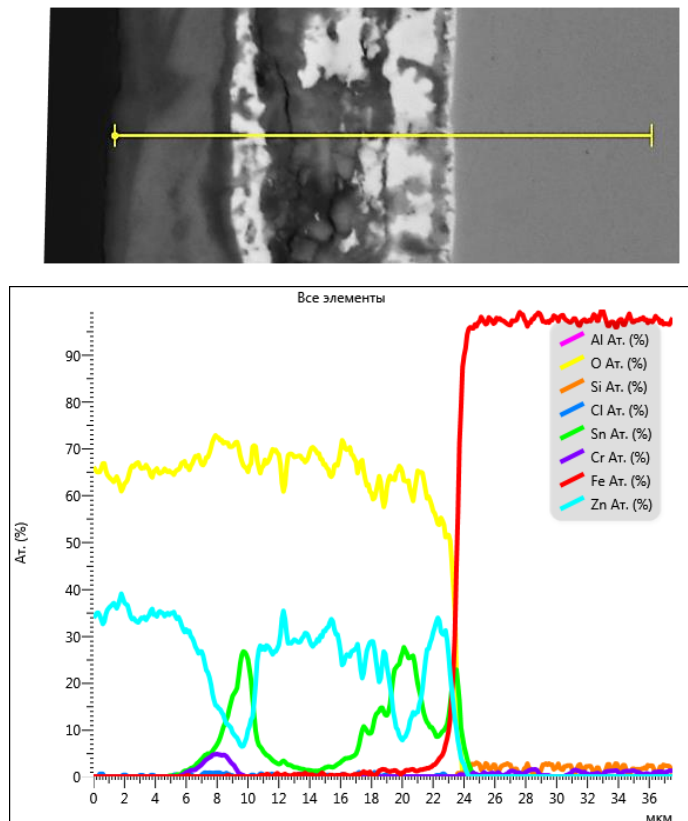


Рисунок 47 – Структура и линейный профиль ГТП с хроматной обработкой после испытаний в КСТ 26000 ч

На рисунках 45 и 47 видно, что как до испытаний в КСТ, так и после, сохраняется слоистость покрытия. На образцах до испытаний (рисунок 45) покрытие состоит из слоев: верхний толщиной порядка от 0,5 до 1 мкм из фазы заэвтектического состава, после него слой фазы эвтектического состава толщиной от 2 до 3 мкм, ниже слой толщиной 3 мкм, состоящий из крупных включений фазы сферической или полусферической формы заэвтектического состава, находящийся в фазе эвтектического состава. Слой, прилегающий к стали, состоит из смеси

мелких фаз размером от 1 до 1,5 мкм заэвтектического и эвтектического состава. Также видно слой на границе раздела покрытие – сталь толщиной до 0,4 мкм, в составе которого преимущественно цинк.

После коррозионных испытаний (рисунок 47) покрытие состоит из слоев: верхний плотный слой, содержащий соединения оксидов и гидроксидов цинка (продукты коррозии цинка), далее слой толщиной до 4 мкм эвтектического состава, содержащий в своем составе соединения хрома с цинком и кислородом – $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$. Ниже толщиной от 8 до 9 мкм слой заэвтектического состава, содержащего в своем составе окисленный цинк. Ниже толщиной 4 мкм слой эвтектического состава с местным включением фаз заэвтектического состава, расстояние между которыми от 2 до 3 мкм. Далее слой 2 мкм заэвтектического состава, и от 0,5 до 1 мкм слой эвтектического состава. На протяжении всей толщины покрытия наблюдается в составе кислород от 45 до 73 %, значит, цинк в покрытии находится в виде соединения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO .

Высокая ЗС ГТП, объясняется формированием слоистой матричной структуры заэвтектического состава, заполненной фазой эвтектического состава благодаря режиму двухступенчатой термообработки покрытия. Данная структура в начальный момент испытания в КСТ защищает стальную основу за счет образования гидроксохромат цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$ после хроматирования, при дальнейшем испытании цинк, выщелачиваясь из покрытия, образует плотный трудно растворимый в воде слой продуктов коррозии соединений цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO , который с продолжительным испытанием утолщается и дополнительно защищает стальную основу.

4.4 Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов и промышленной атмосфере г. Москвы

ГТП, сформированные с учётом вышеописанных ограничений, обладают высокой ЗС, что подтверждается результатами ускоренных коррозионных испытаний в КСТ и натуральных испытаний в г. Геленджик и г. Москва.

На рисунке 48 представлен внешний вид образцов из стали 30ХГСА с ГТП Ц4.О4.Ц2. т. хр, сформированным при температуре 150 °С, 2 ч + 210 °С в течение 4 ч, и с кадмиевым покрытием Кд 9.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.

По завершении коррозионных испытаний (более 26000 часов) признаки коррозии в прорезях до стальной подложки появились как на кадмиевом, так и на ГТП. Кроме того, на отдельных участках кадмиевого покрытия наблюдались локальные очаги коррозии стали. Как

видно из рисунка 48, трёхслойное ГТП, полученное с учётом оптимальных ограничений по температуре и времени ТО, демонстрирует исключительно высокую ЗС: свыше 26000 часов (более 3 лет) на целом покрытии и около 19000 часов (почти 2 года) в области искусственного надреза до основы. Полученные данные свидетельствуют, что в хлоридсодержащей среде ГТП выступает в роли анодного покрытия по отношению к стали, характеризуется низкой скоростью растворения и по показателю ЗС сопоставимо с кадмиевым покрытием [5].

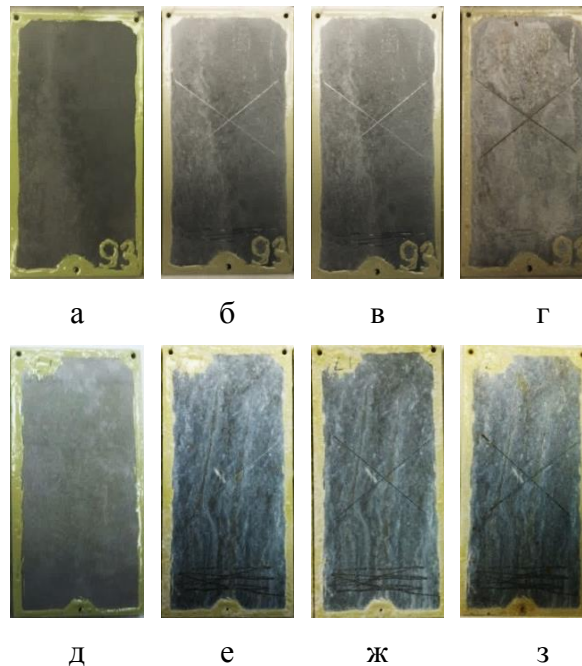


Рисунок 48 – Результаты коррозионных испытаний в КСТ образцов из стали 30ХГСА:
а-г – с покрытием Кд 9.фос.окс.нхр;
д-з – с ГТП Ц4. О4. Ц2. т. хр;
а, д – исходный вид; б, е – через 6000 ч (нанесены надрезы и царапины);
в, ж – после 13000 ч; г, з – после 26000 ч

Испытания в течение четырёх с половиной лет экспозиции в г. Геленджик показали преимущество ГТП над кадмиевым покрытием. Кадмиевое покрытие Кд8.фос.окс не смогло защитить сталь в течение 4,5 лет в натуральных условиях приморской зоны тёплого умеренного климата (рисунок 49): на стальных образцах отчётливо видны продукты коррозии стали более чем на 40 % поверхности [5].

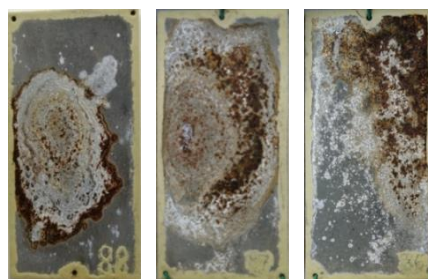


Рисунок 49 – Внешний вид образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием
Кд 9.фос.окс.нхр после 4,5 лет экспозиции в г. Геленджик

В тоже время ГТП различной слоистости и сформированные при различных режимах ТО

за этот же период экспозиции в г. Геленджик показали лучшие результаты: коррозия стали наблюдается главным образом в местах отслаивания окрасочного слоя и клеймения рисунок 50 а и б. А на стальных образцах с четырёхслойным ГТП Ц2. О2. Ц2.О2. т. хр продукты коррозии стали вообще не обнаружены (рисунок 50 в).

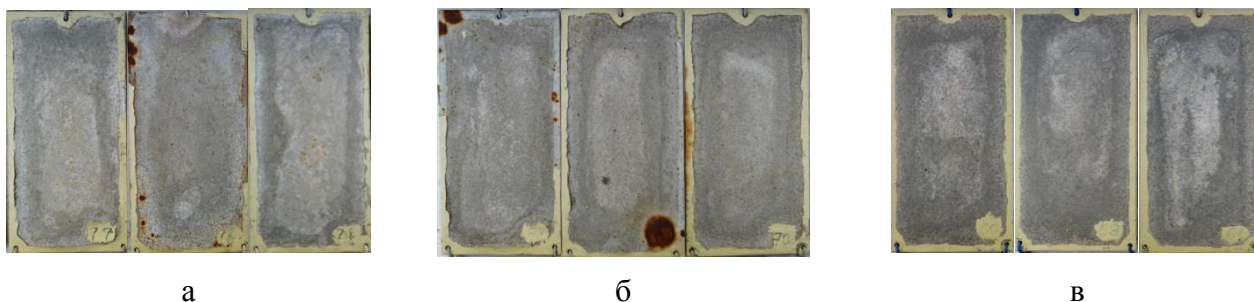


Рисунок 50 – Внешний вид образцов из стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями после 4,5 лет экспозиции в г. Геленджик: а) Ц4. О4. Ц2. т. хр; б – Ц2. О4. Ц2. О4. т. хр; в) Ц2. О2. Ц2. О2. т. хр.

В натуральных испытаниях в течение более семи с половиной лет экспозиции в атмосфере промышленной зоны умеренно холодного климата г. Москва на образцах с ГТП и кадмиевым покрытием появления продуктов коррозии стали (основы) не выявлено (рисунок 51).

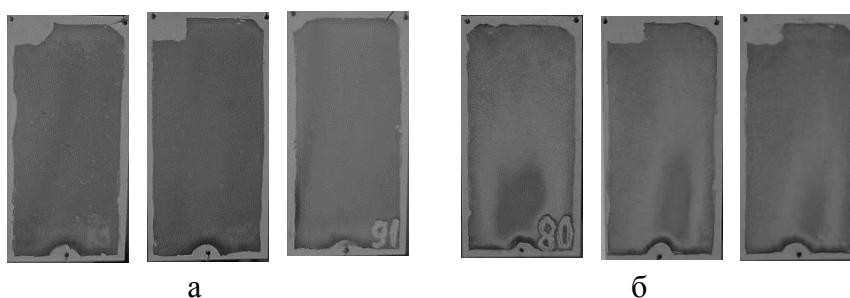


Рисунок 51 – Внешний вид образцов после более 7,5 лет экспозиции в г. Москва: а) Кд 9. фос. окс. нхр; б) Ц4. О4. Ц2. т. хр

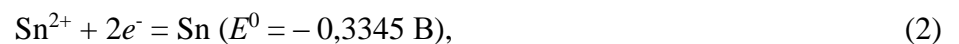
Таким образом, результаты как ускоренных, так и натуральных испытаний позволяют заключить, что ГТП обеспечивает защитную эффективность, сопоставимую с кадмиевым покрытием аналогичной толщины [5].

Электрохимические исследования подтверждают анодный характер защиты ГТП системы цинк-олово в среде хлоридов [2]. Таблица 24 содержит средние значения потенциала разомкнутой цепи (стационарного потенциала) для незащищённой стали 30ХГСА и образцов с покрытиями в 3%-ном растворе NaCl. Исследованы следующие типы покрытий: оловянное, цинковое, кадмиевое и ГТП системы Zn-Sn толщиной 6–9 мкм и 9–12 мкм, полученные в различных режимах термообработки. Для электрохимического анализа были выбраны режимы ТО, показавшие наихудшие и наилучшие результаты в предварительных коррозионных испытаниях в КСТ.

Таблица 24 – Средние значения стационарного потенциала стали 30ХГСА без покрытия и с различными гальваническими покрытиями [2,71]

Покрытие		Стационарный потенциал $E_{ст} \pm 0,02, В$
Обозначение по ГОСТ 9.306	Режим ТО	
Сталь без покрытия	–	-0,56
О9	–	-0,47
Ц9	–	-1,04
Кд9	–	-0,76
Ц2. О2. Ц2. О1. т	–	-0,98
Ц2. О2. Ц2. О1. т	170 °С, 8 ч	-0,99
Ц2. О2. Ц2. О1. т	150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч	-0,99
Ц4. О4. Ц2. т	–	-0,98
Ц4. О4. Ц2. т	170 °С, 8 ч	-1,00
Ц4. О4. Ц2. т	150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч	-1,00

Установлено, что стационарный потенциал ГТП на 0,5 В отрицательнее стационарного потенциала олова, на 0,25 В отрицательнее стационарного потенциала кадмия 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 ХСЭ, что соответствует потенциалу пары $Zn(II)/Zn$ (реакция (1)). Наличие внешнего оловянного слоя не приводило к значительному смещению $E_{ст}$ в положительную область, чего можно было ожидать, исходя из величины потенциалов пар $Sn(II)/Sn$ и $Sn(IV)/Sn(II)$ (реакции (2) и (3)) [2]. Данный факт подтверждается литературными данными и наличием пористости во время нанесения оловянного на цинковое покрытие в щелочном электролите при температуре 70 °С.

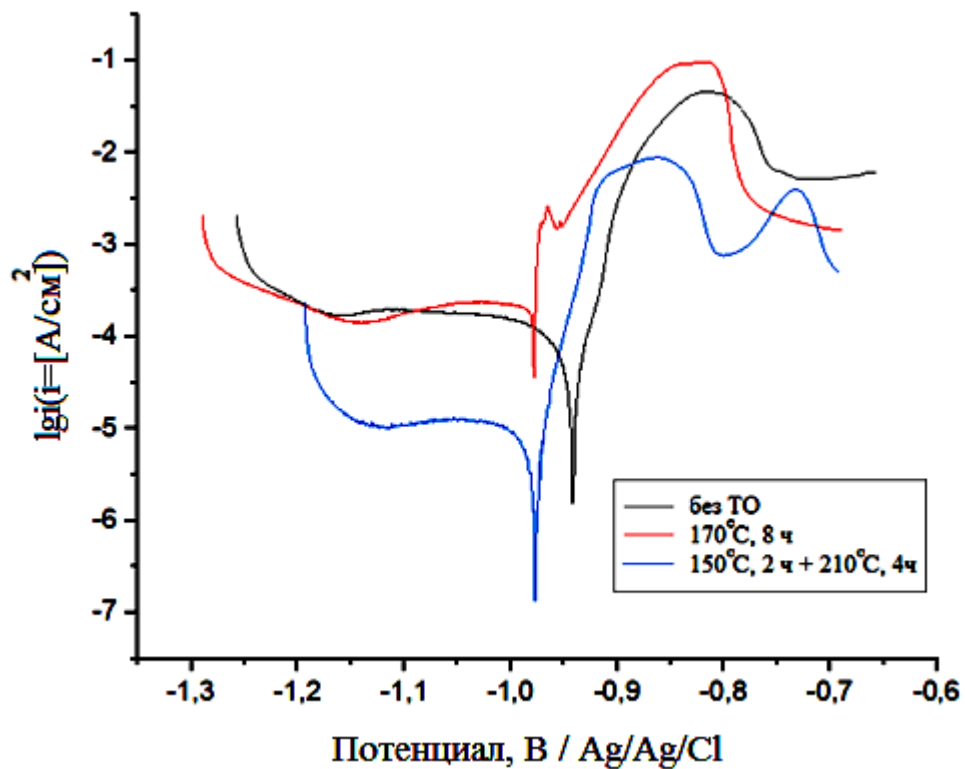


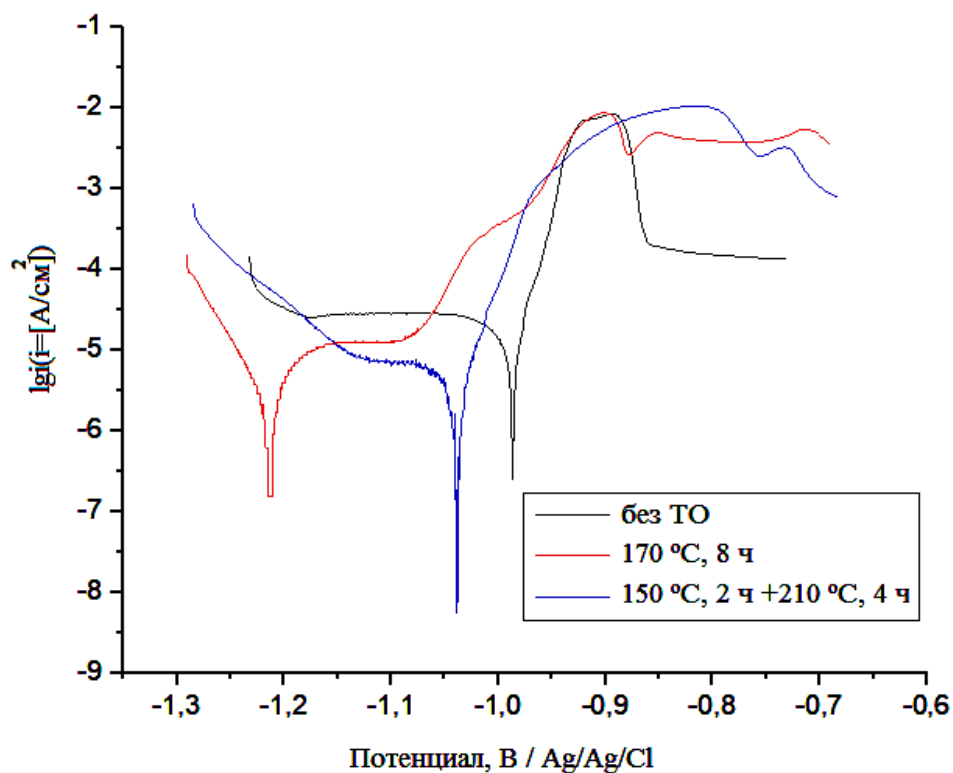
После измерения потенциала разомкнутой цепи ($E_{ст}$) образцы с ГТП были исследованы путем регистрации потенциодинамических кривых в области $E_{ст} \pm 300 мВ$. В результате для каждого образца были определены величины потенциала коррозии $E_{кор}$ и плотности тока коррозии $i_{кор}$ (таблица 25) [2].

Таблица 25 – Результаты электрохимических измерений потенциала нулевого тока и плотности тока обмена гальванотермических покрытий [2,71]

Покрытие обозначение по ГОСТ 9.306-85	Режим ТО	Потенциал нулевого тока $E_{кор} \pm 0,02$, В	Плотность тока обмена,
			$i_{кор} \times 10^{-4}$, А/см ²
Ц2. О2. Ц2. О1	-	-0,93	0,1820
Ц2. О2. Ц2. О1. Т	170 °С, 8 ч	-0,98	1,5800
Ц2. О2. Ц2. О1. Т	150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч	-0,98	0,0251
Ц4. О4. Ц2	-	-0,99	0,0575
Ц4. О4. Ц2. Т	170 °С, 8 ч	-1,21	0,0105
Ц4. О4. Ц2. Т	150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч	-1,04	0,0074

Полученные значения $E_{кор}$ оказались либо близки, либо положительнее по сравнению с $E_{ст}$. Первое может свидетельствовать об обратимости протекающих на электроде процессов, второе – о низкой скорости выхода в равновесное состояние. Представленные данные подтверждают, что определяющим значение потенциала процессом является окисление цинка по реакции (1) [2]. Помимо этого, наблюдается зависимость между величиной $E_{кор}$ и режимом ТО. В ГТП ТО приводит к смещению $E_{кор}$ в отрицательную область (рисунок 52).





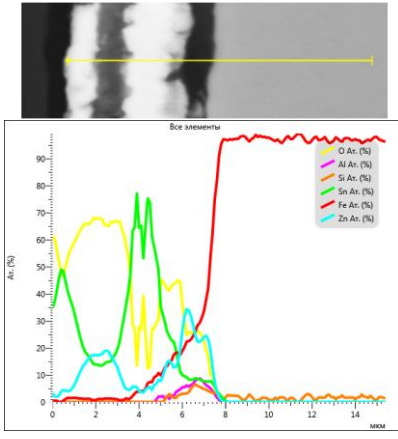
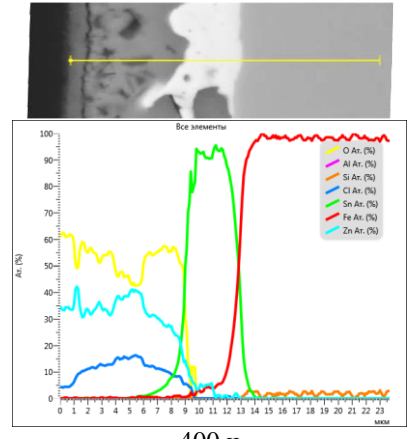
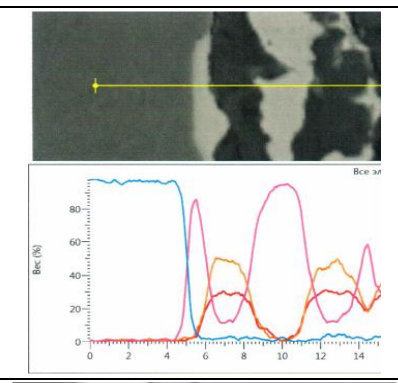
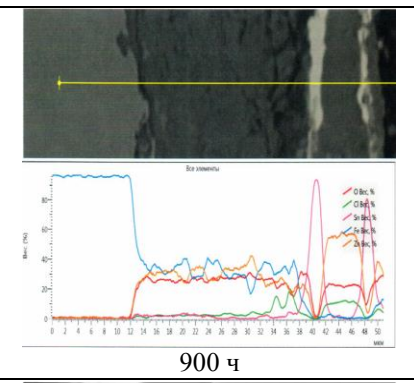
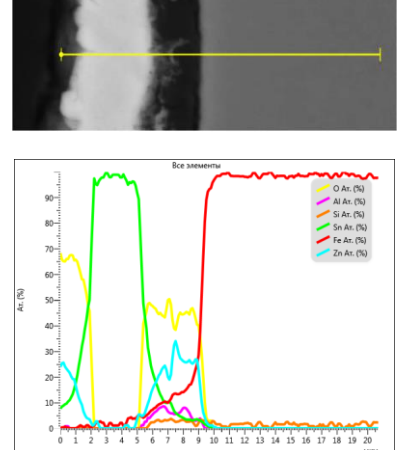
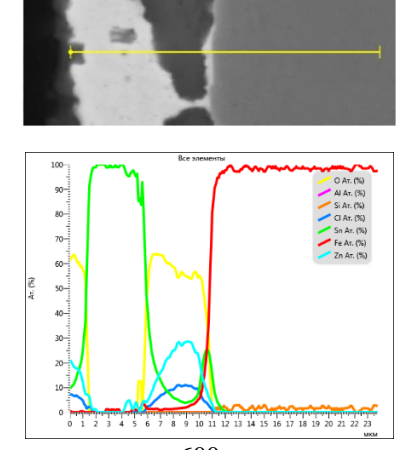
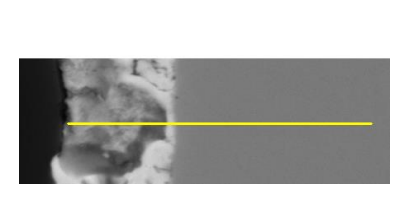
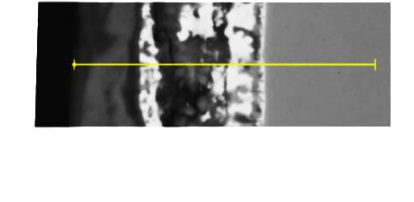
б

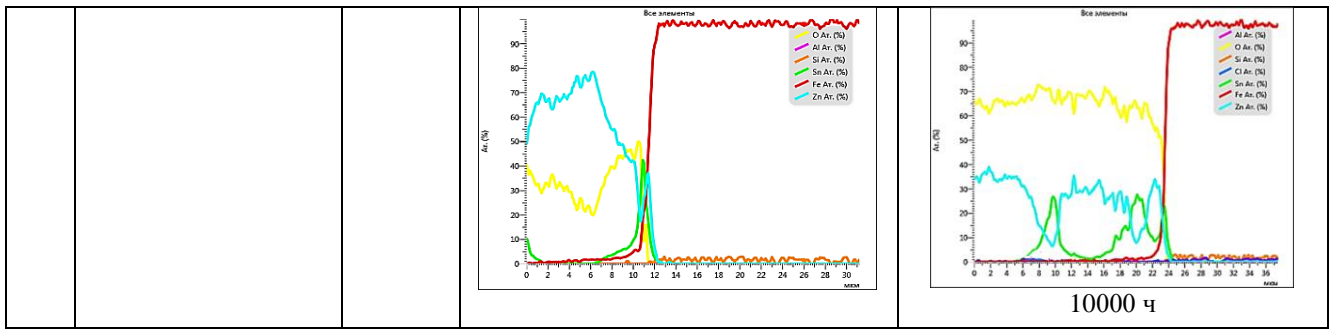
Рисунок 52 – Потенциодинамические кривые в полулогарифмических координатах образцов с гальванотермическими покрытиями: а) Ц2. О2. Ц2. О1. т; б) Ц4. О4. Ц2. т. Скорость развертки потенциала $dE/dt = 0,167$ мВ/с, направление – в область положительных потенциалов

Зависимость наблюдалась также между режимом ТО и величиной плотности тока коррозии $i_{кор}$, которая характеризует скорость протекающих на электроде процессов. В ГТП наличие ТО приводило к понижению коррозионных процессов, наибольшая величина $i_{кор}$ наблюдалась на образцах без ТО. Наличие на поверхности пористого оловянного слоя приводит к образованию гальванической пары цинк/олово, которая способствует гальванической коррозии [2].

Изучили влияние ТО на структуру и ЗС ГТП толщиной 6-9 мкм и 9-12 мкм, ТО по режимам 170°C, 8 ч и 150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч без хроматирования. В таблице 26 представлены структуры и линейные профили ГТП до и после испытаний в КСТ.

Таблица 26 – Структура и линейный профиль ГТП с ТО до и после испытаний в КСТ

№ п/п	Покрытие, обозначение по ГОСТ 9.306	Режим ТО	Коррозионные испытания в КСТ	
			До испытаний	После испытаний
1	Ц2.О2.Ц2.О1.Т	170°C, 8 ч	 <p>Micrograph and line profile of the coating before the test. The profile shows a sharp peak for Oxygen (O At. %) at approximately 8 micrometers, indicating the coating thickness.</p>	 <p>Micrograph and line profile of the coating after 400 hours of test. The profile shows a significant increase in Oxygen (O At. %) and other elements, indicating corrosion.</p> <p>400 ч</p>
2	Ц2.О2.Ц2.О1.Т	150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч	 <p>Micrograph and line profile of the coating before the test. The profile shows a sharp peak for Oxygen (O At. %) at approximately 8 micrometers.</p>	 <p>Micrograph and line profile of the coating after 900 hours of test. The profile shows a significant increase in Oxygen (O At. %) and other elements, indicating corrosion.</p> <p>900 ч</p>
3	Ц4.О4.Ц2.Т	170°C, 8 ч	 <p>Micrograph and line profile of the coating before the test. The profile shows a sharp peak for Oxygen (O At. %) at approximately 8 micrometers.</p>	 <p>Micrograph and line profile of the coating after 600 hours of test. The profile shows a significant increase in Oxygen (O At. %) and other elements, indicating corrosion.</p> <p>600 ч</p>
4	Ц4.О4.Ц2.Т	150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч	 <p>Micrograph and line profile of the coating before the test. The profile shows a sharp peak for Oxygen (O At. %) at approximately 8 micrometers.</p>	 <p>Micrograph and line profile of the coating after 600 hours of test. The profile shows a significant increase in Oxygen (O At. %) and other elements, indicating corrosion.</p>



После коррозионных испытаний толщины ГТП с ТО при температуре ниже эвтектики олово-цинк (строка 1, таблица 26) и с двухступенчатой ТО (строка 4, таблица 26) увеличиваются вдвое за счет образования оксидного слоя цинка, внешний вид поверхности покрытия представлен на рисунке 54.

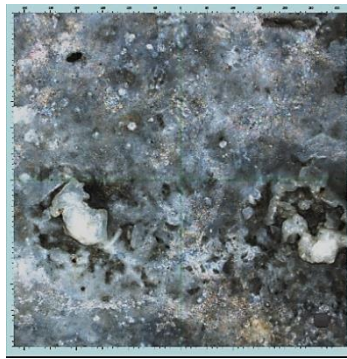


Рисунок 54 – Внешний вид ГТП Ц4. О4. Ц2. т. (двухступенчатая ТО) после испытания в КСТ в течение 10000 ч, 431х

В ГТП (строка 1, таблица 26) до коррозионных испытаний в очень тонком диффузионном слое (0,5 мкм) цинка в два раза больше олова, после коррозионных испытаний остается только олово.

В ГТП (строка 4, таблица 26) до коррозионных испытаний содержание цинка и олова в диффузионном слое толщиной 2 мкм примерно одинаково, после испытаний в КСТ цинк уменьшается вдвое.

Исследования показали, что структура ГТП трансформируется не только в ходе ТО, но и продолжает эволюционировать в процессе коррозионных испытаний в КСТ.

Термообработка ниже эвтектической температуры: слоистая структура покрытия сохраняется. Согласно данным таблицы 26, в диффузионной зоне содержание олова значительно ниже содержания цинка. В ходе испытаний после завершения окисления цинка (сопровождающегося увеличением объема продуктов коррозии) происходит контакт стальной подложки с твердой фазой олова. В образовавшейся гальванической паре олово выступает катодом по отношению к железу, что инициирует анодное окисление стали.

Термообработка выше эвтектической температуры: происходит интенсивная диффузия слоёв цинка и олова (строка 4, таблица 26), приводящая к их сплавлению. В этом случае в

коррозионной среде исключается прямой контакт чистой оловянной фазы со сталью. Цинк и олово окисляются совместно, как единый твёрдый раствор.

После проведения коррозионных испытаний в покрытиях, сформированных при 170 °С, методом элементного анализа был обнаружен хлор в количестве от 10 до 17 ат. % (строки 1 и 3 таблицы 26).

Хлорид-ион (Cl^-) является анионом, способным к активной адсорбции [79, 80]. Он легко проникает к границе раздела металл/оксид через дефекты (например, межкристаллитные границы) в оксидно-гидроксидном слое. Такой механизм проникновения может приводить к локализованному разрушению (питтингу) пассивной плёнки, образующейся на сплаве в области низких потенциалов, что подтверждается данными, представленными на рисунке 55.

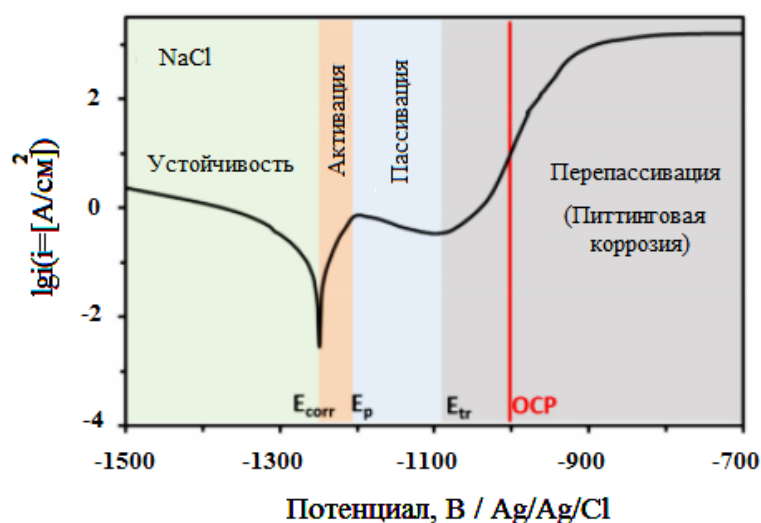


Рисунок 55 – Положение экспериментального потенциала разомкнутой цепи (ОСР) сплава Sn-15% (по массе) Zn на потенциодинамической поляризационной кривой в растворе NaCl

Анионы хлора адсорбируются на пассивной пленке и проникают в окалину через границы зерен и другие структурные дефекты [81]. Диффузия хлора по границам зерен на несколько порядков выше по сравнению с объемной диффузией. Оксиды олова и цинка, образующиеся в сплавах олово-цинк, являются полупроводниками n-типа [82]. Поскольку в них содержится избыток носителей положительного заряда, между окисленным сплавом и коррозионным раствором могла образоваться положительно заряженная поверхность раздела фаз. Это способствует притягиванию отрицательно заряженного Cl^- к пленке. Кроме того, ионы Cl^- могут легко соединяться с $\text{Zn}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, поскольку они образуют хлоридные комплексы. Эти комплексы менее прочно связаны с пленкой. Такой процесс может привести в итоге к образованию микротрещин в пассивной пленке. Трещины могут возникать на поверхности пленки и распространяться на границу раздела пленка/сплав. Ионы хлора могут диффундировать на границу раздела пленка/сплав, где они вступают в реакцию с цинком из подложки и образуют

хлоридные комплексы. Непрерывный рост этих комплексов приводит к возникновению внутренних напряжений на границе раздела из-за увеличения объема [79,80]. Увеличение объема и образование пор в окалине могут привести к локальному разрушению, за которым следует образование ямок на начальных участках цинка.

Процесс повторной пассивации может происходить одновременно в местах пробоя. Повторная пассивация (заживление пленки) связано с переносом OH^- , который известен как анион, ингибирующий образование язв [83]. Повторная пассивация может проходить в основных и нейтральных растворах.

Поверхность заэвтектического сплава после коррозии представлена на рисунке 35 (раздел 4.1). В этом сплаве преимущественно растворен игольчатый цинк, в результате чего в корродированном сплаве остаются большие полости. Предполагается, что в этом сплаве также имела место гальваническая коррозия. Гальванический механизм сплава схематично показан на рисунке 56.

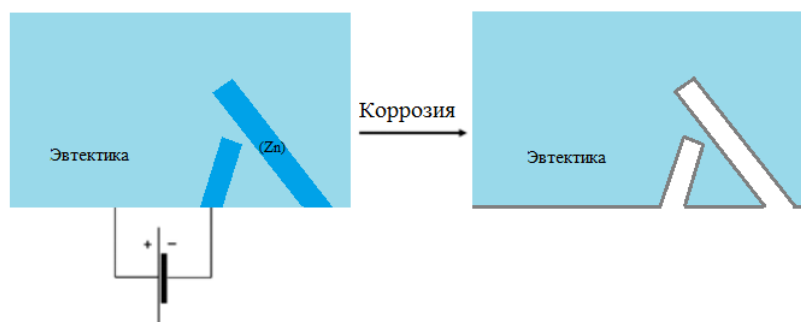
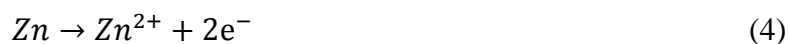
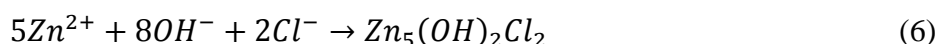


Рисунок 56 – Схема микрогальванической ячейки, формирующейся в заэвтектическом сплаве

Сплавы с более высокой концентрацией цинка образуют продукты коррозии с высоким содержанием атомов цинка [84]. Цинк склонен к анодному растворению в соответствии со следующей реакцией (4)



В ходе реакции (4) катионы цинка высвобождаются в раствор. Катионы Zn^{2+} могут вступать в реакцию с OH^- и Cl^- и образовывать сложные гидроксихлориды в соответствии с реакциями (5,6):



Было замечено, что продукты коррозии на основе цинка могут не служить эффективным барьером для защиты от коррозии сплавов олово-цинк в хлоридсодержащих средах [85].

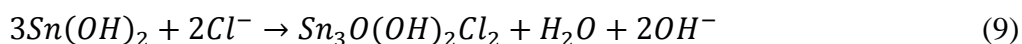
Растворение олова происходит в соответствии с реакцией (7) [86]



Окисление компенсируется уменьшением содержания кислорода, растворенного в растворе. То восстановление содержания растворенного кислорода может быть достигнуто с помощью реакции (8)



В ходе реакции (8) в растворе образуются гидроксидные анионы OH^- , которые могут реагировать с Sn^{2+} и образовывать гидроксид олова [87,88]. Гидроксид олова вступает в реакцию с Cl^- и образует $Sn_3O(OH)_2Cl_2$ в соответствии с реакцией (9)



Образование $Sn_3O(OH)_2Cl_2$ на оловянной подложке ранее наблюдалась различными авторами [86,89]. На поверхности покрытия сплава Sn-20Zn также было обнаружено образование окарины богатой Sn и O (строка 3, таблица 26). Однако в этом сплаве продукты коррозии не полностью покрывали подложку (таблица 23). Они были преимущественно расположены на эвтектической составляющей микроструктуры [90]. На дендритах олова не было продуктов коррозии. Это наблюдение позволяет предположить, что между дендритами и эвтектикой в сплаве Sn-20Zn образовались микрогальванические пары. Образование гальванических пар схематично показано на рисунке 57.

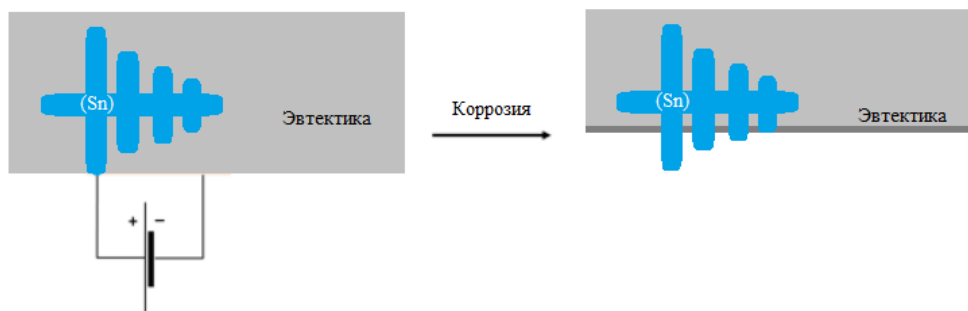


Рисунок 57 – Схема формирования микрогальванического элемента из сплава Sn-20Zn

Эвтектика содержала цинк. Дендриты олова были более благородными по сравнению с эвтектикой из-за более высокого электродного потенциала олова по сравнению с цинком. Таким образом, дендриты были катодными по отношению к окружающей эвтектике. Эвтектика играла роль анода и преимущественно подвергалась коррозии. Образование продуктов коррозии обозначено серой линией (рисунок 57) Продукты коррозии преимущественно располагались на эвтектике.

Исходя из вышеизложенного можно предположить следующий механизм коррозии многослойного покрытия цинк-олово. Наличие собственной оловянной фазы и ее пористая структура приводит к тому, что в присутствии жидкой коррозионной среды образуется коррозионная гальваническая пара «олово-цинк», в которой олово выступает в роли катода. В результате происходит ускоренное окисление сначала цинка, а когда его ресурс закончится – основного материала. В таком случае вначале коррозионные процессы локализованы в районе

пор оловянного покрытия, что объясняет локальный характер коррозионных поражений.

Термообработка приводит к увеличению ЗС покрытий, что подтверждается наблюдениями по устойчивости покрытий с двухступенчатой ТО в условиях КСТ. Это свидетельствует о том, что ЗС исследованных ГТП без ТО и с ТО при температуре до эвтектики олово-цинк определяется не первоначальным растворением цинка на поверхности, а замедленной проникновением коррозионной среды к цинку через поры слоя олова, а с термообработкой при температуре выше эвтектики олово – цинк - определяется диффузионным переходом коррозионной среды к цинку в объеме твердого раствора.

При ТО выше температуры плавления эвтектики системы олово-цинк (150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч) происходит быстрая взаимодиффузия [71] слоев цинка и олова, образуется слоистая композиционная структура ГТП (раздел 4.3, рисунок 45). В результате на поверхности присутствуют фазы с большим содержанием цинка или олова. При наличии электролита они образуют гальваническую пару, что приводит к ускоренному окислению цинка и образованию гидроксихлоридов цинка, увеличивающих плотность покрытия. По мере обезлегирования поверхностного слоя цинком происходит выравнивание потенциала и смещение его в положительную область. При образовании эквипотенциальной поверхности коррозионные процессы прекращаются ввиду отсутствия движущей силы, разности потенциалов.

На основании результатов исследования было установлено, что ГТП системы цинк-олово, сформированное двухступенчатой ТО может обеспечить высокий уровень ЗС, сопоставимый с кадмиевым покрытием. Для разработки защитного покрытия нового типа проведены дополнительные исследования по влиянию наличия диффузионного слоя Fe-Zn-Sn на его ЗС, а также определены оптимальные технологические параметры его получения: толщины слоев покрытия, их расположения, температуры и длительности термической обработки.

4.5 Особенности формирования диффузионного слоя Fe-Zn-Sn на границе гальванотермического покрытия системы цинк-олово и стали 30ХГСА с высокой защитной способностью

Для получения покрытий с оптимальными функциональными свойствами в каждом конкретном случае необходимо четкое и полное понимание их структуры. Это требует учёта внутреннего строения покрытий, природы структурно-фазовых превращений, происходящих при их формировании, а также изменений, протекающих в поверхностных слоях в после электролизный период и в ходе термической обработки.

Электролитическое осаждение представляет собой процесс электрокристаллизации металлов на поверхности подложки. Данная электрохимическая реакция сопряжена с образованием на катоде новой фазы и сопровождается фазовым переходом из ионного состояния (в растворе солей металлов) в кристаллическое (катодный осадок, покрытие).

Рост кристаллов осаждаемого металла на подложке сопровождается рядом побочных эффектов. В частности, хаотичный рост приводит к возникновению внутренних напряжений (ВН), химической неоднородности и слоистости покрытия.

В электроосаждённых металлах III группы Периодической системы вследствие их низких температур плавления процессы релаксации ВН сжатия протекают уже при комнатной температуре. Однако для достижения приемлемых минимальных значений напряжений методом естественного старения требуется значительное время. Согласно анализу литературных данных [69], эффективное снятие ВН сжатия в таких покрытиях за приемлемое время достигается отжигом при 100–150 °С в течение 1,5–2 часов, что активизирует релаксационные процессы.

При гомогенизационном (диффузионном) отжиге основной задачей является устранение химической неоднородности, возникающей в результате электрокристаллизации. Эта неоднородность проявляется в слоистости структуры, градиенте концентрации по толщине осадка, наличии неравновесных избыточных фаз, а также во включении примесей, присутствующих в промышленных электролитах [75].

В [71] показано, что ГТП системы цинк-олово, сформированное по двухступенчатому режиму ТО: 150°С, 2 ч (для снятия ВН сжатия) + 210°С, 4 ч (для устранения неоднородности и слоистости металлических слоев цинка и олова и образования диффузионных слоев между слоями и подложкой), с дополнительной хроматной обработкой - обладает самой высокой ЗС (>26000 ч) для образца с надрезом до стальной подложки [72]. Проведен рентгенофазовый анализ данного покрытия и сделано предположение, что результатом высокой ЗС является образование диффузионного сплава на стальной подложке системы Fe-Zn-Sn. Несмотря на то, что при данном режиме ТО слоистость покрытия нарушается, образование в оловянном слое двух фаз (сплавов заэвтектического и эвтектического составов) приводит к появлению в поверхностном слое областей с разными стационарными потенциалами, снижающими термодинамическую стабильность. Поэтому весьма актуальным является исследование причины такой высокой ЗС.

Изучение формирования новой фазы на подложке в процессе электрокристаллизации и последующего диффузионного отжига представляет значительный интерес для фундаментальных исследований диффузионных процессов в бинарных системах [91]. Ключевое значение имеет тот факт, что начальные стадии электрокристаллизации определяют такие важнейшие характеристики, как тип текстуры, размер кристаллитов и плотность дефектов, что, в свою очередь, напрямую определяет механические свойства электроосаждённых плёнок [92].

При электрокристаллизации диффузионные процессы происходят при формировании растущей пленки на начальных стадиях нуклеации. При этом атом может диффундировать в подложку, тем самым образуя новую фазу, которая состоит из атомов подложки и атомов кристаллизующегося на подложке металла [71,75].

Режимы ТО существенным образом определяют коррозионные свойства ГТП системы цинк-олово [72], которая относится к эвтектическому типу без образования промежуточных фаз. Растворимость при температуре 200 °С олова в цинке составляет 0,06-0,10 % (атомн.), а цинка в олове: 0,582 % (атомн.). Эвтектика образуется при температуре 198,5 °С и концентрации 85,1 % (атомн.) олова [93].

На адгезию и КС гальванических покрытий в большей степени влияет переходный слой между подложкой и покрытием, структура которого полностью определяется начальными стадиями кристаллизации и последующей ТО.

В настоящее время для изучения диффузии в твердых телах существует немало количество физических и физико-химических методов исследования [94]. Эти методы основаны на измерении распределения концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце.

Для изучения формирования диффузионного слоя системы Fe-Zn-Sn и его влияния на КС и ЗС на образцы наносили двухслойные покрытия Ц4. О2. Первый слой на стали цинковый, второй оловянный, который является катодным по отношению к цинку. Олово наносили как для легирования цинкового покрытия, так и для повышения ЗС всего покрытия [3,22,25,96]. ТО проводили при температуре 210°С с временем выдержки 2, 10, 60, 240 мин [62]. Формирование ГТП исследовали при температуре 210°С, так как при температуре выше эвтектики олово-цинк диффузия проходит быстрее чем при температуре ниже эвтектики.

Для определения структуры переходного слоя на границе раздела «покрытие – подложка» проводили элементный химический анализ на содержание атомов, осаждаемых цинка и олова, и железа из стальной подложки.

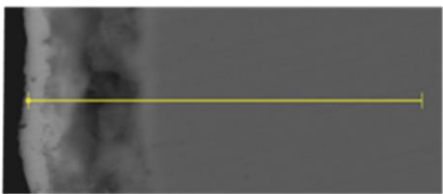
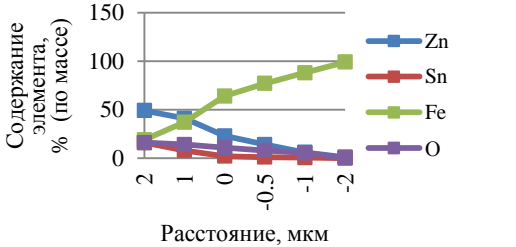
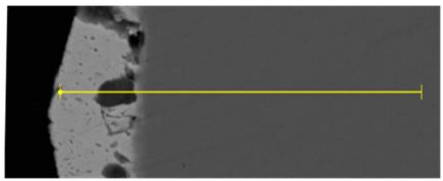
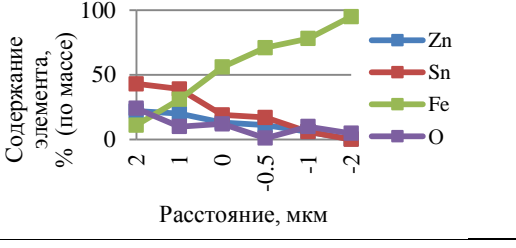
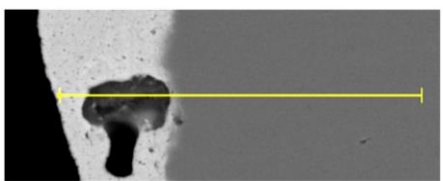
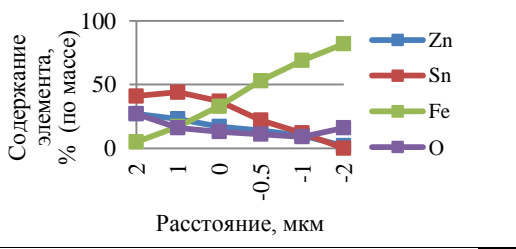
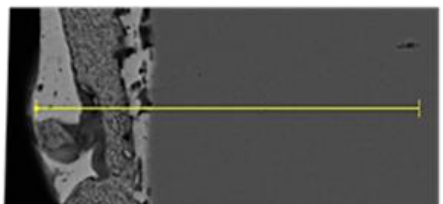
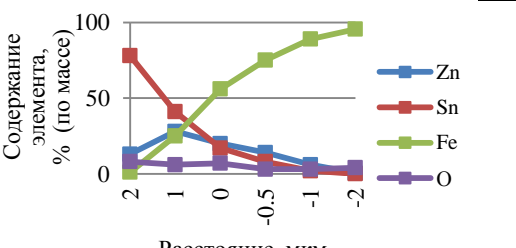
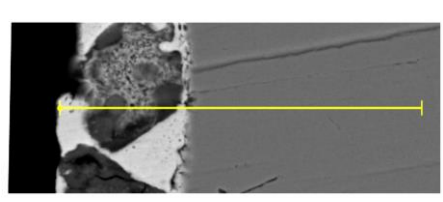
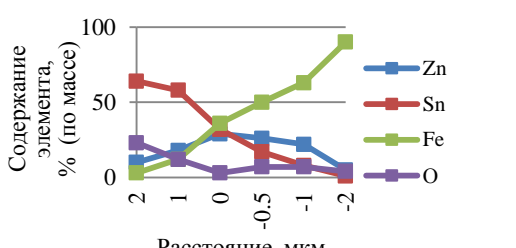
Исследования проводили на шлифах в направлении, перпендикулярном границе раздела, с шагом 0,5 и 1 мкм. Область исследования распространялась на 6–8 мкм от границы раздела в зависимости от режима ТО покрытий. В таблице 28 приведены изображения структуры образцов с покрытием в поперечном сечении. Указаны линии профиля и соответствующее изменение элементного состава по линии.

Анализ процесса диффузии проводили по трем основным элементам – Zn, Sn и Fe. Линию профиля проводили от осажденной пленки олова через цинковое покрытие и вглубь подложки. Начало отсчета $x = 0$ соответствует границе раздела «покрытие – подложка».

Из полученных данных (таблица 27) можно сделать вывод о том, что при электроосаждении происходит диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла, в результате которого атомы цинка и олова диффундируют в металл подложки, образуя переходный диффузионный слой. Причем после ТО из-за малой взаимной растворимости олова и цинка, а также слабых межатомных связей и повышенной концентрации межузельных атомов в электроосаждённых цинке и олове при их взаимной

диффузии образуются сплавы внедрения [75,97].

Таблица 27 – Анализ изменения содержания элементов в образцах с покрытием Ц4.О2 системы Zn–Sn при различных режимах термообработки (ТО) [75]

Продолжительность ТО, мин		
Без ТО		
2		
10		
60		
240		

Рассмотрим концентрационные профили распределения элементов в диффузионной зоне системы «покрытие – подложка» после ТО (210°C, 4 ч). Положительные значения абсциссы соответствуют объему покрытия, отрицательные – объему стальной подложки. Суммарная ширина переходной зоны составляет порядка $3,0 \pm 0,2$ мкм. Наблюдается глубокое взаимное проникновение компонентов покрытия и подложки.

В интервале расстояний от 0 до минус 1,5 мкм (внутри стали) зафиксировано аномальное содержание кислорода (фиолетовая кривая, до 7% масс.) Это зона внутреннего окисления, кислород из воздуха прошел через микропоры слоев Sn и Zn и вступил в реакцию с наиболее

активными участками (границами зерен) стали. Пик концентрации кислорода коррелирует с точкой перегиба профилей Sn и Zn, что указывает на формирование оксидно-интерметаллидной фазы, ограничивающей дальнейший диффузионный массоперенос.

Точка пересечения линий Fe и Sn, в районе 0 мкм, показывает область формирования основного интерметаллидного слоя. То, что там же присутствует Zn, говорит о создании сложной тройной системы Fe-Zn-Sn.

4.5.1 Коэффициенты диффузии при электроосаждении и после термообработки

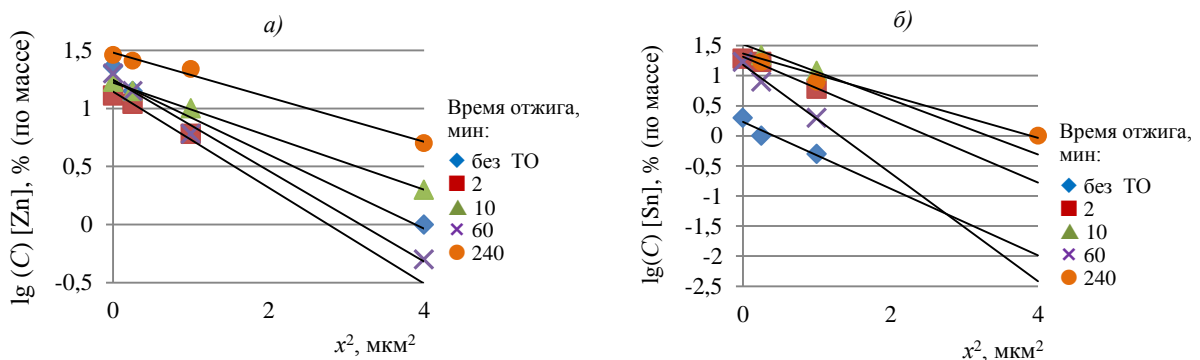
Коэффициент диффузии (D) обычно определяется экспериментально путем анализа распределения концентрации диффундирующего элемента (C) по глубине (x) [98]. В данной работе для расчета коэффициентов диффузии цинка и олова в диффузионной зоне были построены графики зависимости $\lg(C)$ от x^2 . Определение значений D проводили по методике, описанной в работе [99], с использованием формулы (12)

$$D = \frac{1}{4\tau \cdot \operatorname{tg} \alpha}, \quad (12)$$

где τ – время стимулирующего диффузию воздействия; α – угол наклона зависимости $\lg(C) = f(x^2)$.

Значение угла α определяли экспериментальным путём. Для образца без ТО время стимулирующего диффузию воздействия (τ) определяли, как период, необходимый для полного покрытия первичного цинкового слоя растущей плёнкой олова на всей поверхности катода. Поскольку осаждение олова проводили из горячего электролита (70 °C), диффузионное взаимодействие между цинком, оловом и стальной подложкой начиналось непосредственно в процессе нанесения покрытия. Для образцов, подвергнутых ТО, величиной τ служило время проведения изотермического отжига.

На рисунке 58 (а, б, в) приведены логарифмические зависимости концентрации атомов цинка, олова и железа в диффузионном слое стальной подложки для различных режимов ТО от x^2 .



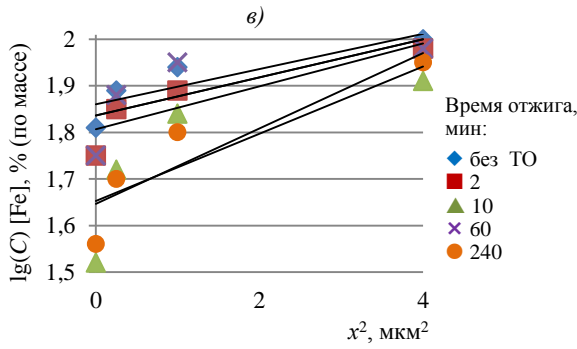


Рисунок 58 – Логарифмические линейные зависимости концентрации цинка (а), олова (б) и железа (с) в диффузионной области без термообработки (ТО) и при отжиге различной продолжительности

Значения коэффициента диффузии цинка, олова в железе; железа в цинке и олове приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Значения коэффициента диффузии (D) цинка и олова в железе, а также железа в цинке и олове при температуре обработки 210 °С

Элементарные слои	Продолжительность термообработки (ТО), мин	Время стимулирующего воздействия, с	$D \cdot 10^{-10}$, $\text{см}^2/\text{с}$
Fe	–	60	3,7900
	2	120	0,9020
	10	600	0,1280
	60	3600	0,0390
	240	14400	0,4770
Zn	–	60	0,7860
	2	120	0,2980
	10	600	0,1000
	60	3600	0,0110
	240	14400	0,0050
Sn	–	60	0,8500
	2	120	0,4400
	10	600	0,0990
	60	3600	0,0089
	240	14400	0,0054

При ТО диффузионное перемещение атомов тесно связано с наличием в кристалле дефектов, в первую очередь вакансий. Коэффициент диффузии пропорционален концентрации вакансий [98].

Из представленных результатов в таблице 28 видно, что коэффициенты диффузии Sn и Zn монотонно падают и к 4 ч имеют минимальные значения ($D \approx 0,005 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$), то есть покрытие перестает идти вглубь стальной подложки, становится более плотным и беспористым.

Коэффициент диффузии Fe вначале (без ТО) $3,79 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ описывает неравновесное состояние границы раздела сразу после электролиза. Профиль концентрации «размыт» (таблица 27) не за счет нагрева, а за счет высокой энергии поверхности и шероховатости подложки.




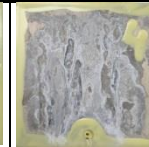
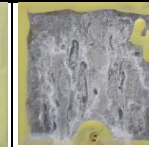

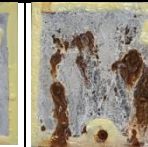

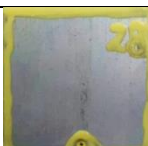

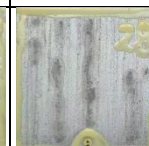

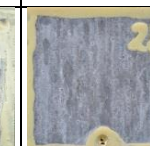







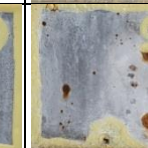


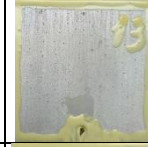
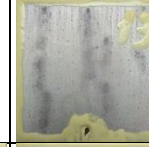

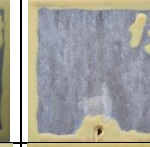
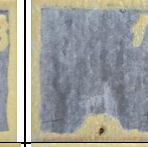





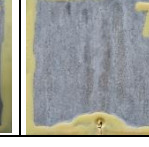
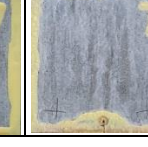
При выдержке от 2 до 60 мин происходит термодиффузия, уменьшение дефектов.

Коэффициент диффузии Fe после падения к 60 минуте (до $0,0390 \times 10^{-10}$ см²/с) к 4 ч вырастает в 12 раз ($0,4770 \times 10^{-10}$ см²/с). При длительном нагреве (4 ч) Sn и Zn успевают «перемешаться» достаточно, чтобы в порах покрытия появилась жидкая фаза. Диффузия Fe в жидкость на порядки быстрее, чем в твердое тело. Большое количество кислорода (7%) начинает «вытягивать» Fe из стали для формирования сложных оксидов. Железо начинает переходить в оксидный слой, что расчетная модель воспринимает как резкое увеличение коэффициента диффузии.

В таблице 29 представлены результаты коррозионных испытаний образцов без ТО и с ТО, с хроматной пассивацией [75].

Коррозия покрытия на образце 1 без ТО наблюдается через 24 ч, также небольшое количество продуктов коррозии покрытия присутствует и на покрытии с ТО при температуре 210 °С и минимальным временем выдержки 2 мин. На остальных образцах коррозия покрытия начинается через 168 ч [75].

Таблица 29 – Ускоренные коррозионные испытания в камере соляного тумана образцов после термообработки при температуре 210 °С с различным временем выдержки [75]

Усл. № обр.	Продолжительность ТО, мин	Внешний вид образцов после испытания в КСТ в течение, ч						
		Вид до исп.	24 ч	48 ч	168 ч	432 ч	960 ч	8760 ч
1	-							
2	2							
3	10							
4	60							
5	240							

Начальные признаки коррозии стальной подложки в виде единичных питтингов (1–2 шт.) были зафиксированы на образце 1 (без ТО) через 960 часов испытаний, а на образце 2 (с минимальным временем выдержки, 2 минуты) — через 2900 часов. На остальных образцах в течение всего эксперимента коррозионного поражения стали не наблюдалось. Образец 3 показал первые питтинги через 8400 часов. Образцы 4 и 5 сохранили целостность стальной основы в течение года испытаний, не проявив признаков коррозии.

Образование продуктов коррозии на образце без ТО имеет более объёмный характер по сравнению с термообработанными образцами. Вероятной причиной этого является коррозия цинка через поры и структурные дефекты внешнего оловянного слоя.

Таким образом, исследования показали, что при нанесении на сталь покрытия системы Zn-Sn и последующей ТО при 210 °С увеличение времени выдержки приводит к следующим структурным изменениям: нарушению исходной слоистости и уменьшению пористости покрытия; образованию в оловянном слое двух фаз — заэвтектического и эвтектического сплавов цинка с оловом; снижению дефектности стальной подложки за счёт диффузионного заполнения её дефектов атомами цинка и олова.

Исследования переходного слоя на границе раздела «покрытие – подложка», образованного электроосаждением пленок цинка и олова на стальной подложке, без последующей ТО показали, что в переходном слое происходит диффузия осаждаемого цинкового покрытия в материал подложки. Второй оловянный слой диффундирует в цинковое покрытие еще при его нанесении на цинк.

Глубина диффузионного слоя и, следовательно, концентрация внедренных атомов цинка и олова зависит от времени выдержки, при максимальном времени (4 ч) образуется переходный слой интерметаллида системы Fe-Zn-Sn толщиной около 2 мкм.

С увеличением времени выдержки с 2 до 240 мин (4 ч) значения коэффициентов диффузии цинка и олова снижаются в результате уменьшения количества дефектов покрытия.

Для адгезии наличие олова у границы является положительным фактором:

✓ Анкерный эффект: жидкая фаза, содержащая олово, обладает высокой смачивающей способностью. Она затекает в микротрещины и шероховатости подложки, создавая «мертвую хватку».

✓ Релаксация напряжений: в отличие от чистого цинка, который образует очень жесткие и хрупкие связи с железом, олово в диффузионном слое работает как «пластификатор», снижая внутренние напряжения в зоне контакта.

Олово 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.

Показано, что ТО приводит к появлению цинка в поверхностном оловянном слое и увеличению электрохимической неоднородности поверхности - областей с разными стационарными потенциалами, снижающими термодинамическую стабильность.

На образцах без ТО происходит образование объемных поверхностных слоев продуктов коррозии цинка. По мере увеличения времени ТО количество рыхлых продуктов коррозии уменьшается, и образуются более плотные слои с низкой проницаемостью, которые служат барьером для проникновения коррозионно-активных элементов к поверхности стальной подложки и обеспечивают длительную защиту от коррозии в условиях атмосферы.

4.6 Сравнительные испытания образцов с гальванотермическими покрытиями системы цинк-олово на коррозионную стойкость в топливе ТС-1

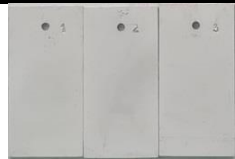



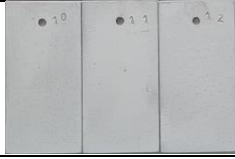

В связи с тем, что сталь 30ХГСА применяется в конструкциях кесон баков и в ряде редукторов ГТД, проведены исследования коррозионной стойкости образцов с ГТП в топливе ТС-1.





Для испытания было выбрано топливо ТС-1, выпускаемое в соответствии с техническими требованиями ГОСТ 10277-86. Керосин марки ТС-1 используется в летательных аппаратах, которые используют дозвуковые скорости.

Испытания коррозионной стойкости образцов с гальваническими покрытиями проводили в технической жидкости в соответствии с требованиями методики определения коррозионной агрессивности авиационных керосинов при температурном режиме 100°С – 80 ч., 120°С – 20 ч.

Внешний вид покрытий перед испытанием и после представлен в таблице 30 [71].

Таблица 30 – Вид образцов с покрытиями перед испытанием и после испытаний [71]

№ п/п	Покрытие		Внешний вид	
	Обозначение по ГОСТ 9.306	Режим ТО	До испытаний	После испытаний
1	2	3	4	5
1	Ц2. О2. Ц2. О1. т	160°С, 6ч		
2	Ц2. О2. Ц2. О1. т	170°С, 8ч		
3	Ц4. О2. т	210°С, 4ч		

1	2	3	4	5
4	Ц4. О4. Ц2. Т	150°C, 2ч+210°C, 4ч		
5	Ц4. О4. Ц2. О1. Т	150°C, 2ч+210°C, 4ч		

Испытания проводили в фарфоровых стаканах, помещенных в металлические контейнеры. Образцы взвешивали на аналитических весах до и после испытаний, затем рассчитывали изменение массы (г/м^2) исследуемого материала.

Результаты испытаний коррозионной стойкости образцов с гальваническими покрытиями представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Результаты испытаний коррозионной стойкости образцов с гальваническим покрытием в топливе ТС-1

№ п/п	Покрытие		Изменение массы, г/м^2
	Обозначение по ГОСТ 9.306	Режим термообработки	
1	Ц2. О2. Ц2. О1. Т. хр	160 °С, 6 ч	– 0,54
2	Ц2. О2. Ц2. О1. Т. хр	170 °С, 8 ч	– 0,30
3	Ц4. О2. Т	210°C, 4 ч	– 0,24
4	Ц4. О4. Ц2. Т	150 °С, 2 ч +210°C, 4 ч	0,00
5	Ц4. О4. Ц2. О1. Т	150 °С, 2 ч +210°C, 4 ч	– 0,36

Наилучшие результаты по коррозионной стойкости показало трехслойное ГТП (строка 4, таблица 31) с двухступенчатой ТО, нулевое изменение массы после испытаний в топливе ТС-1.

4.7 Сравнительные испытания в климатической камере образцов из стали 30ХГСА с оловянным и гальванотермическими покрытиями

Поскольку эксплуатация самолетов проходит и при пониженных температурах, например, во время полета, а в составе ГТП содержится олово, которое при температуре ниже 13,2 °С может переходить из β в α - модификацию, т.е. становится серым и хрупким. Необходимо проверить как поведет себя ГТП в различных климатических условиях (при температуре от плюс 100 до минус 40 °С и влажности от 48 до 100 %). Для этого были проведены сравнительные испытания образцов из стали 30ХГСА с нанесенными на них оловянными, ГТП системы цинк-олово без термообработки и с ТО, по три образца на точку.

Образцы испытывали в климатической камере в течение рабочего дня по режиму, представленному в таблице 32.

Таблица 32 – Режим на рабочий день (с 10.00 до 18.20)




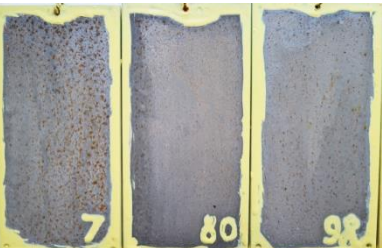
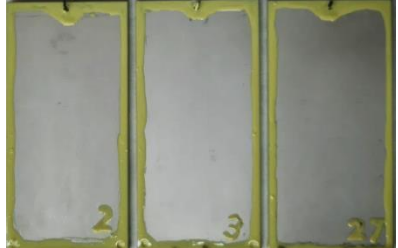

Режим климатической камеры:			
Шаг	Режим		
	Т, °С	Влажность, %	Время, мин
0	20	48	20
1	100	100	30
2	100	100	60
3	20	48	60
4	20	48	30
5	Минус 40	100	60
6	Минус 40	100	60
7	20	48	60

В течении 8 часов температура в камере поднималась от 20 до 100 °С и понижалась от 100 до минус 40, потом повышалась до температуры окружающей среды. Влажность изменялась от 48 до 100 % в зависимости от температуры. Далее после прохождения всего режима за 8 часов камера выключалась, образцы осматривались, оставались в камере на ночь. На следующий рабочий день камера включалась.

Внешний вид покрытий до и после испытаний представлен в таблице 33.

После испытания в течение рабочего дня (8 ч) обнаружена коррозия стали в виде мелких питтингов на образцах с оловянным покрытием толщиной 11 мкм, что говорит о наличии пор в оловянном слое покрытия. Цвет оловянного покрытия не поменялся. На образцах с ГТП системы цинк-олово без последующей термообработки первые продукты коррозии появились после 48 ч испытаний.

Таблица 33 – Результаты испытания образцов из стали 30ХГСА с покрытиями до и после испытаний в климатической камере [71]

Обозначение покрытия по ГОСТ 9.306	Режим ТО покрытия	До испытаний	После испытаний 128 ч
О12	–		
Ц4. О4. Ц2	–		
Ц4. О4. Ц2. т	150°C, 2 ч +210°C, 4 ч		

Дольше всего простояли образцы с ГТП с ТО, на одном образце первые продукты коррозии появились через 128 ч. Защитная способность ГТП с ТО больше ЗС ГТП без ТО более чем в 2 раза.

Рассмотрим ГТП без ТО и с ТО. Без ТО в условиях циклического изменения температур от 20 до 100 °С, от 20 до минус 40 °С и от минус 40 до 20 °С покрытие постоянно расширяется и сжимается. Это расширяет существующие микропоры.

С ТО нагрев способствует релаксации напряжений и частичному «затягиванию» дефектов структуры, покрытие становится более плотным и пластичным. ТО вызывает диффузию атомов цинка и олова между слоями покрытия, образуя эвтектическую матрицу с включением фаз заэвтектического состава. Ключевым фактором для защиты стальной основы является образование на границе «покрытие-сталь» тонкого промежуточного слоя интерметаллидов. На поверхности покрытия без ТО при температуре 100 °С и высокой влажности образуются рыхлые продукты коррозии (гидроксиды и карбонаты цинка, диоксид олова). Предварительная ТО способствует формированию более стабильной и плотной естественной оксидной пленки на поверхности покрытия еще до начала испытаний. Которая замедляет скорость растворения цинка в покрытии.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ЦИНК-ОЛОВО НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 30ХГСА

5.1 Испытание на водородное охрупчивание стали 30ХГСА с цинковым покрытием

Проведен количественный анализ содержания водорода в образцах из стали 30ХГСА с цинковым покрытием Ц4 с ТО и без. При испытаниях определялось содержание как общего содержания водорода в образцах при 850 °С, так и диффузионно-подвижного водорода. При выходе диффузионно-подвижного водорода (анализ проводился при 460 °С) выделялся так же водород из покрытия.

Исследования показали, что содержание диффузионно-подвижного водорода в анализируемой стали 30ХГСА находится на низком уровне порядка 0,000015 % масс. Основное количество диффузионно-подвижного водорода, выделяющегося из образцов с покрытиями, экстрагируется из самого покрытия и составляет порядка 0,00013 % масс. На рисунке 59 а и б представлены типичные графики экстракционной кривой выхода водорода из стальных образцов с цинковым покрытием Ц4 до и после проведения ТО (режим ТО 210°С в течении 16 ч).

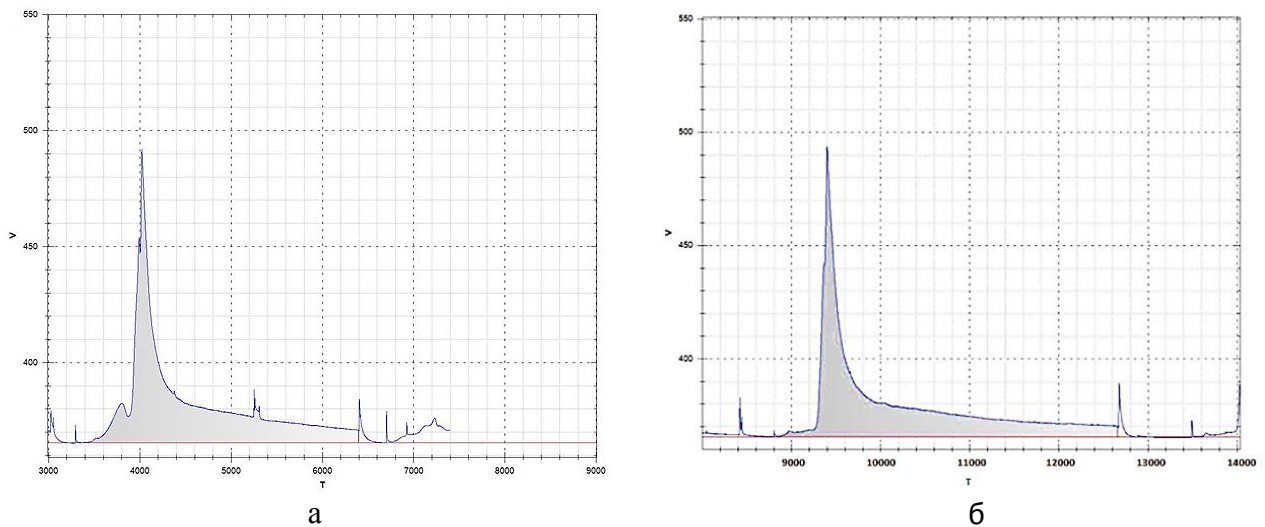


Рисунок 59 – Типичная кривая выхода водорода из стального образца с цинковым покрытием Ц4: а) без ТО; б) с ТО

Из графиков видно, что ТО значительно уменьшает содержание диффузионно-подвижного водорода в стали (пропадает первый пик на рисунок 59, б), однако не влияет на общее количество водорода, экстрагирующегося из цинкового покрытия.

Содержание сильносвязанного водорода в стали в среднем находится в диапазоне 0,00005 – 0,00015 % масс. При этом ярко выраженного влияния нанесения цинкового покрытия на содержания сильносвязанного водорода в исследуемой стали зафиксировано не было. ТО в большинстве случаев снижает количество сильносвязанного водорода, содержащегося в

исходных образцах и образцах с покрытием. Поэтому ТО для обезводороживания стали проводили после нанесения ГТП.

5.2 Исследование влияние технологии нанесения гальванотермического покрытия на механические свойства образцов из стали 30ХГСА

Гальванические покрытия занимают значительную долю в современной системе антикоррозионной защиты, выполняя как декоративные, так и защитные функции для широкого спектра деталей машин и приборов. Однако процесс электроосаждения металлов сопряжён с насыщением стальной подложки водородом, что приводит к водородному охрупчиванию. Аналогичный эффект может возникать и на этапах подготовки поверхности перед нанесением покрытия.

Наиболее распространённым методом устранения водородной хрупкости является искусственное старение, которое ускоряет десорбцию водорода и способствует восстановлению пластичности стали. Тем не менее, данный метод не всегда обеспечивает желаемый результат, особенно для изделий с кадмиевыми покрытиями, поскольку сами покрытия затрудняют выход водорода.

Отдельно следует отметить, что гальванические покрытия, в частности кадмиевые и особенно цинковые, могут вызывать значительное повышение условного предела усталости. [100].

При нанесении гальванических покрытий пластичность и прочность сталей могут изменяться от наводороживания при подготовительных операциях, а также в процессе нанесения электрохимических покрытий, причем этот эффект зависит от состава, структуры, способа упрочнения углеродистых сталей.

При электролитических процессах на катодных поверхностях стали могут адсорбироваться гидратированные ионы водорода, которые при адсорбции на металле разряжаются: $H^+ + e^- \rightarrow H$, а затем часть атомов рекомбинирует: $H + H \rightarrow H_2$ и выделяется в виде газа, а часть в виде протонов H^+ внедряется в решетку стали, вызывая ее наводороживание, называемое в этом случае низкотемпературным наводороживанием. С уменьшением рН облегчается разряд ионов на поверхности стального изделия и усиливается его наводороживание, причем оно различно при одинаковых значениях рН для различных кислот. Плотность тока (i_k) определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду. С увеличением i_k эта интенсивность растет и достигает максимального значения при i_k от 1 до 10 А/дм² в зависимости от условий эксперимента. Дальнейшее увеличение плотности тока не приводит к усилению эффекта наводороживания в связи с ограниченной возможностью поверхности металла поглощать водород, а также в связи с образованием вокруг катода сплошной зоны пузырьков водорода, препятствующих контакту электролита с металлом [6].

При травлении стали наблюдается ее низкотемпературное наводороживание, зависящее от концентрации растворов кислот. Диапазон концентраций, вызывающих интенсивное

наводороживание, больше у сильно ионизированных кислот, например, серной и соляной. Наиболее сильное интенсивное наводороживание и вызванное им изменение свойств металла наблюдается при травлении в серной кислоте. Травление в соляной кислоте дает меньший эффект при тех же концентрациях и режимах травления.

При низкотемпературном наводороживании адсорбируются ионы водорода, т.е. протоны, которые частично разряжаются, молизируются и уходят в виде пузырьков в электролит, а частично внедряются в решетку металла [100].

Водород в решетке находится в том же состоянии, как и сам металл решетки, т.е. в виде положительно заряженных ионов.

В таблице 34 представлены результаты механических испытаний стали 30ХГСА без покрытия и различными гальваническими покрытиями с дополнительной обработкой, хромирование проводили после ТО [6].

Таблица 34 – Результаты механических испытаний стали 30ХГСА без покрытия и с различными видами гальванических покрытий [6]

Покрытие Обозначение по ГОСТ 9.306	Режим нанесения и обезводороживание	Мех. свойства			
		Временное сопротивление σ_B , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относи- тельное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
Без покрытия	–	1447	1267	11,6	51,6
Ц12	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 200°С, 2 ч	1440	1253	11,2	43,8
	$i_k=2$ А/дм ² , ТО: 200°С, 2 ч	1437	1250	11,7	48,9
Ц2. О2. Ц2. О1	$i_k=1$ А/дм ² , Без ТО	1443	1253	11,5	50,9
	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 150°С, 16 ч	1430	1243	12,3	53,7
Ц4. О4. Ц2	$i_k=1$ А/дм ² , Без ТО	1423	1243	12,0	50,0
	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 150°С, 2 ч + 210°С, 4 ч	1437	1247	12,0	56,0
Кд12	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 200°С, 2 ч	1433	1243	11,6	49,8
	$i_k=2$ А/дм ² , ТО: 200°С, 2 ч	1433	1240	12,7	52,9
	$i_k=3$ А/дм ² , ТО: 200°С, 2 ч	1420	1240	11,7	50,3

Наибольшие значения предела прочности зафиксированы на образцах без покрытий. Показатели пластичности — относительное сужение и удлинение — оказались минимальными для стали 30ХГСА с цинковым покрытием, нанесённым при плотности тока 1 А/дм², даже после процедуры обезводороживания (200 °С, 2 ч).

Для образцов с кадмиевым покрытием, нанесённым при плотности тока 2 и 3 А/дм² и подвергнутым аналогичному обезводороживанию (200 °С, 2 ч), были отмечены наименьшие значения прочностных характеристик — временного сопротивления и условного предела текучести. Вероятно, как цинковое, так и кадмиевое покрытия создают барьер, препятствующий полному удалению водорода из стали в процессе термообработки.

Максимальная пластичность по показателю относительного сужения наблюдается у образца с ГТП Ц4. О4. Ц2 после двухступенчатой ТО (150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч). Наибольшее же значение относительного удлинения зафиксировано для кадмиевого покрытия, нанесённого при плотности тока 2 А/дм² [6].

Исследование влияния технологии нанесения ГТП на механические свойства стали 30ХГСА показало, что формирование ГТП практически не оказывает влияния на механические свойства.

5.3 Исследование влияние технологии нанесения гальванотермического покрытия на ЗХР образцов из стали 30ХГСА

Водородная статическая усталость (замедленное разрушение) стали представляет собой процесс хрупкого разрушения, инициируемый водородом, под воздействием длительных постоянных растягивающих напряжений, включая остаточные. Это явление является одной из наиболее критических форм водородной хрупкости, поскольку оно может проявляться при крайне низких концентрациях водорода, внедренного в сталь. Такие концентрации часто не приводят к заметной потере пластичности в ходе стандартных кратковременных испытаний на растяжение, что затрудняет своевременное выявление риска. Разрушение может происходить в широком диапазоне относительно низких напряжений, величина которых зависит от ряда факторов [101].

Для исследования влияния технологии нанесения ГТП на ЗХР были использованы стандартные образцы из стали 30ХГСА. На каждое испытание ставилось не менее 3 образцов. Результаты испытаний представлены в таблице 35.

Образцы из стали 30ХГСА без покрытия и с ГТП, полученными при различных режимах ТО и прошедшими хроматную пассивацию, были испытаны на сопротивление водородному растрескиванию (ЗХР). В ходе испытаний ни один образец не разрушился в течение 840 часов, что существенно превышает стандартную контрольную базу в 480 часов.

Таблица 35 – Результаты испытаний на ЗХР на воздухе образцов из стали 30ХГСА без покрытия и с гальванотермическими покрытиями, сформированными при различных режимах термообработки [6,71]

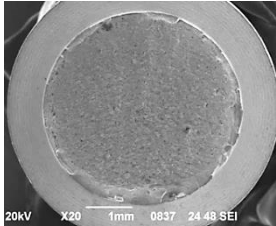
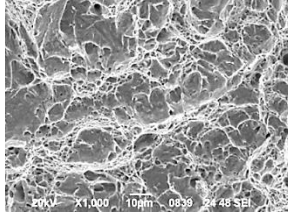
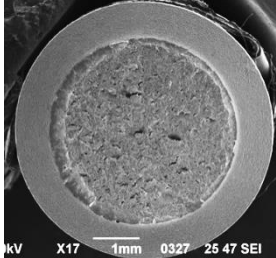
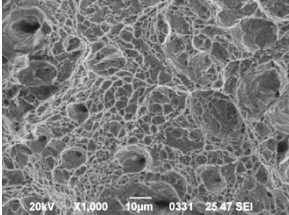
Покрытие Обозначение по ГОСТ 9.306	Режим нанесения и обезводороживания	Механические свойства	
		Предел прочности σ_B^H , МПа	Время до разрушения при нагрузке $0,8 \cdot \sigma_B^H$, ч База испытания $\tau \geq 480$ ч
Сталь 30ХГСА ($\sigma_B = 1450$ МПа)			
–	–	2140	890
Ц2. О2. Ц2. О1	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 150°С, 16 ч	1903	840
Ц4. О4. Ц2. О1	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 150°С, 16 ч	1922	840
Ц4. О4. Ц2	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 160°С, 6 ч	1874	936
Ц4. О4. Ц2	$i_k=1$ А/дм ² , ТО: 150°С, 2 ч + 210°С, 4 ч	2180	900

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследованные системы покрытий сохраняют целостность в течение требуемого стандартного срока (480 ч). Таким образом, можно заключить, что сталь 30ХГСА с нанесёнными ГТП не проявляет склонности к водородному растрескиванию. Данные покрытия могут быть рекомендованы для антикоррозионной защиты деталей из этой стали.

5.4 Фрактографический анализ стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями после механических испытаний на ЗХР

При испытаниях на ЗХР в образцах из стали 30ХГСА разрушение одноочаговое, причем очаги разрушения располагаются на границе «покрытие-металл» и связаны с дефектами поверхности. Во всех испытаниях в долоте разрушение прошло с образованием ямочного рельефа. Вид излома образцов и вид шероховатой зоны представлены в таблице 36.

Таблица 36 – Вид излома образцов из стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями с хроматной обработкой после испытаний на ЗХР

Вид покрытия и режим ТО	Общий вид излома	Вид шероховатой зоны излома
Ц2. О2. Ц2. О1. т. хр ТО 150°C, 16 ч		 ЯМЧНЫЙ
Ц4. О4. Ц2. т. хр ТО 150°C, 2 ч + 210°C, 4 ч		 ЯМЧНЫЙ

В случае пластичных металлов и сплавов, содержащих неметаллические включения, вязкое разрушение часто носит ямочный характер. В этом случае микротрещины зарождаются на границе раздела включение-матрица, и в этом случае на фрактографической картине поверхности разрушения видны неметаллические включения, находящиеся на дне ямок. Схема образования таких микротрещин представлена на рисунке 60.

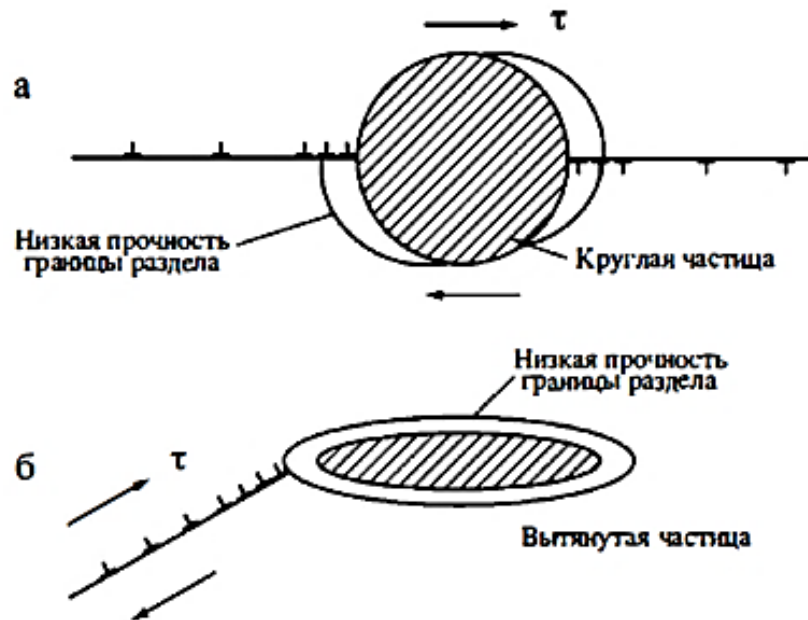


Рисунок 60 – Схема образования микротрещин у твердых частиц в пластичном металле при деформации

В результате проведенного анализа установлено, что при испытаниях на ЗХР в стали 30ХГСА у надреза наблюдается зона разрушения по механизму вязкого среза, в начальной зоне разрушения отмечены единичные участки межзеренного разрушения. Зона вязкого среза свидетельствует о том, что технология нанесения ГТП не приводит к охрупчиванию стали.

5.5 Сравнительные испытания на трение гальванотермического и других гальванических покрытий

При механических видах изнашивания металлических материалов основным первичным процессом, обуславливающим возникновение износа, является пластическая деформация поверхностных слоев материалов, приводящая к возникновению в поверхностных слоях большого количества дефектов кристаллического строения (точечных дефектов, дислокаций, дефектов упаковки, двойников), сильной фрагментации зерен, текстуированию металла, а также к образованию ультра мелкокристаллической структуры с размером кристаллитов 0,01-1,0 мкм [102,103].

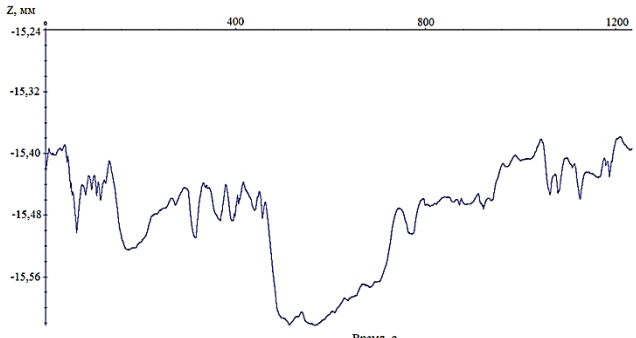
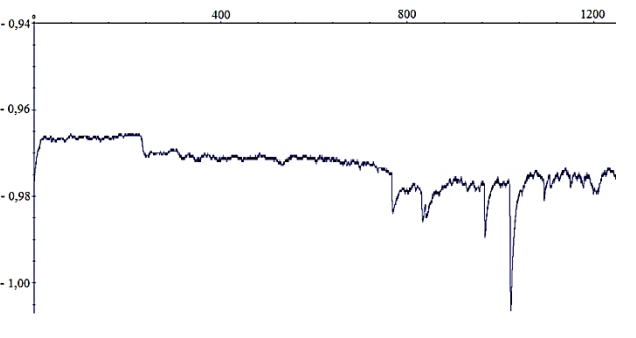
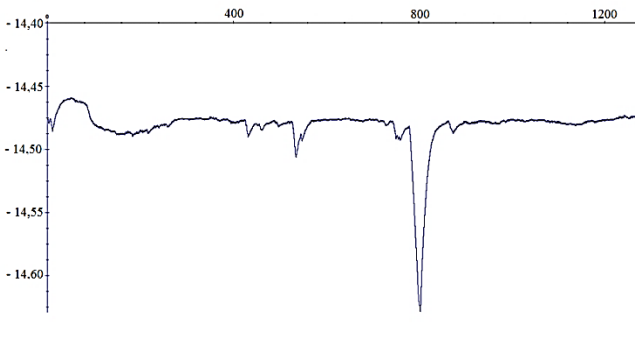
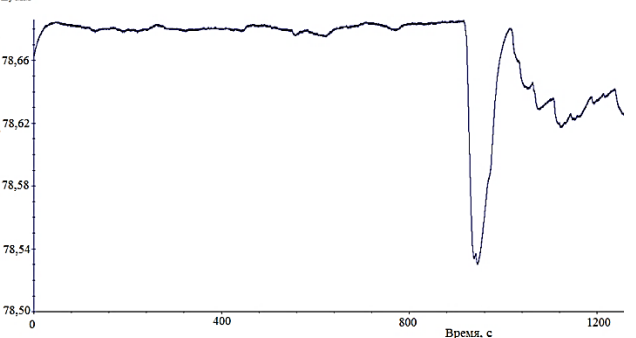
Накопление дефектов кристаллического строения и взаимодействие их между собой приводят к возникновению в поверхностном слое материалов многочисленных субмикро- и микротрещин, развитие которых, в конечном итоге, обуславливает отделение фрагментов материала- продуктов изнашивания (частиц износа).

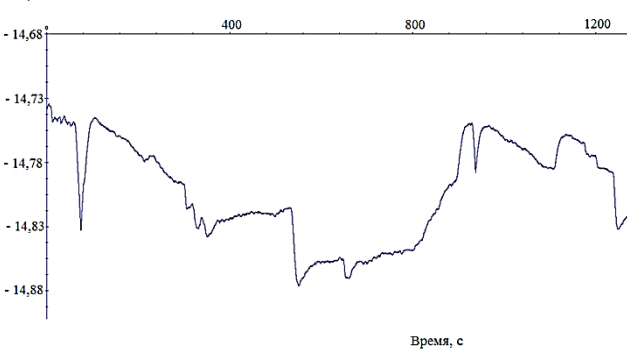
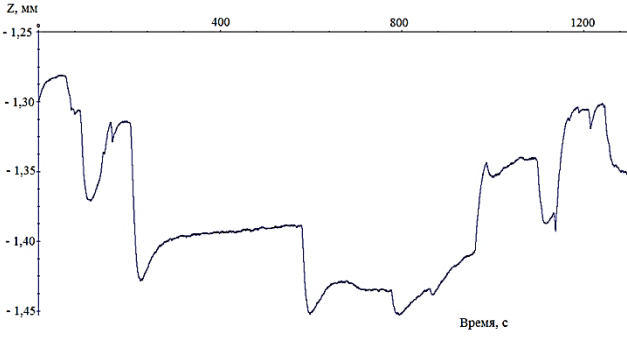
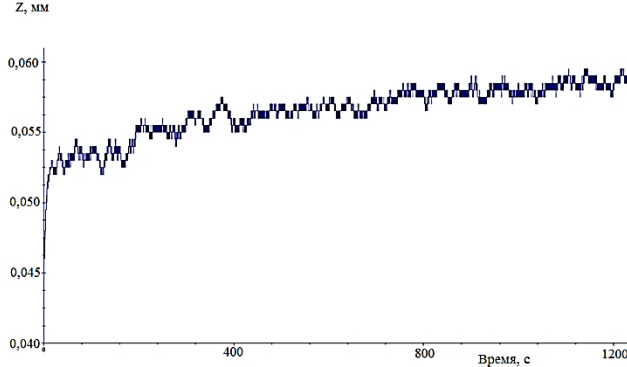
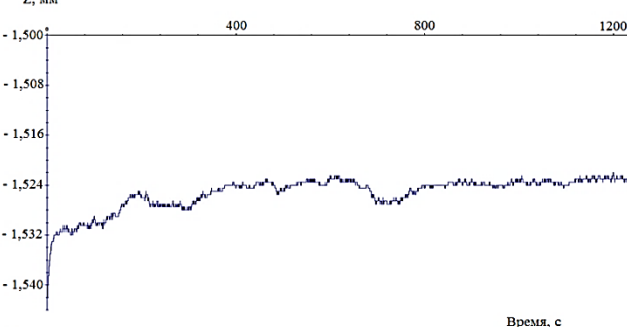
Для определения фрикционных характеристик ГТП и других гальванических покрытий были проведены испытания в условиях сухого трения по схеме торцового трения «палец-диск». Контртело палец Ø 6,3 мм из стали 95Х18.

Для контртела была выбрана сталь 95Х18. Этот вид стали по параметрам твердости и прочности применяется как основа для выполнения различных элементов и деталей автомобилей, самолетов, приборов, строительных конструкций, таких как подшипники, осевые конструкции, втулки [6].

Диски были изготовлены из исследуемой стали 30ХГСА. На диски нанесли покрытия толщиной 10 мкм: цинковое, кадмиевое, покрытия сплавами Ц-Н, О-Ц, ГТП системы цинк - олово. Испытания проводились при вертикальной нагрузке 5 Н, скорость вращения диска из стали 30ХГСА с покрытиями – 0,3 м/с. Время испытания – 30 мин. Результаты представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Результаты коэффициентов трения и износа различных покрытий [6]

Вид покрытия	График зависимости износа от времени испытания	Коэф. трения	Износ, мм	Износ контр-тела, %
1	2	3	4	5
Кд10		0,47	+0,06	70
О10		0,61	0,0075	20
Ц10		0,55	0,01	50
Ц4. О4. Ц2. О1 без ТО		0,37	+0,121	10

1	2	3	4	5
Ц4. О4. Ц2. О1 ТО150°С, 2 ч +210°С, 4 ч		0,41	+0,152	40
Ц4. О4. Ц2 ТО 150°С, 2 ч +210°С, 4 ч		0,41	+0,152	15
Zn-80% (по массе) Sn ТО 150 °С, 2ч		0,36	0,009	30
Zn-10% (по массе) Ni		0,89	0,008	70

На рисунках в таблице 37 представлены профили трения скольжения ГТП системы цинк-олово без ТО и с двухступенчатой ТО, кадмиевого, цинкового, оловянного, оловянно-цинкового (80% (по массе) Sn) и цинк-никелевого (10% (по массе) Ni) покрытий на стали 30ХГСА [6].

Измерение пары трения ГТП Ц4. О4. Ц2. О1 без ТО после непродолжительного шлифования имеет не высокое значение. Износ стабилен до середины испытания, затем происходит его резкое падение - возрастание (происходит задир и налипание покрытия),

происходит стирание налипшего слоя с контртела износ идет на возрастание. Общее заклинивание, полученное в результате полного износа покрытия, появляется только после относительно длительного периода шлифования. Что касается кадмиевого покрытия, то, с одной стороны, величина развитой пары трения несколько ниже, чем у пары трения оловянно-цинкового покрытия (80% (по массе) Sn), с другой стороны, общее заклинивание появляется только после длительного периода шлифования. В начале, до 420 с испытания происходит заедание материала, за счет налипания слоя кадмиевого покрытия на контртеле, затем износ увеличивается, происходит стирание налипшего слоя с контртела. После испытания дорожка износа на образце в виде серебристого следа, что говорит об истирании покрытия в процессе испытания и о его мягкости. Износ покрытия при трении, вероятно, позволяет смазать контакт между кадмиевым покрытием и стальной дорожкой. На графике общего износа можно заметить, что он ведет себя не стабильно, колеблясь то в плюс, то в минус. Общий износ контртела по площади при этом составляет около 70%, вследствие износа покрытия с поверхности образца и как итог, взаимодействию двух сталей друг с другом.

Из таблицы, приведенной выше видно, что наименьшим КТ обладают образцы с покрытиями Кд10, Ц4. О4. Ц2 и Zn–80% (по массе) Sn (КТ <0,5).

После испытания образца с ГТП Ц4. О4. Ц2 дорожка износа на образце в виде серебристого следа из множества царапин, из чего также можно сделать вывод, что покрытие изнашивается и плохо работает на износ. Общий износ колеблется, не стабилен, вначале до 780 с происходит заедание материала, за счет налипания слоя покрытия на контртеле, затем износ увеличивается. В отличие от кадмиевого покрытия, ГТП во время проведения испытаний имеет износ выше (примерно в 2 раза), а износ контртела гораздо ниже.

После испытания образца с оловянно-цинковым покрытием Zn–80% (по массе) Sn дорожка износа на образце в виде серебристого следа с черными включениями на ней. КТ во время испытания плавно снижается и затем стабилизируется. Общий износ колеблется, плавно увеличивается на протяжении всего эксперимента, налипания покрытия на контртеле отсутствуют. Общий износ, в отличие от кадмиевого покрытия и ГТП Ц4. О4. Ц2 минимальный - 0,009 мм. Износ контртела по площади составляет около 30%, из чего можно сделать вывод, что оловянно-цинковое покрытие Zn–80% (по массе) Sn имеет повышенную износостойкость и меньший КТ среди изученных покрытий за счет образования прочной поверхностной связи покрытия с подложкой.

При испытаниях данных покрытий наблюдался стабильный скрежет во время работы установки, что соответствует абразивному износу материала [6].

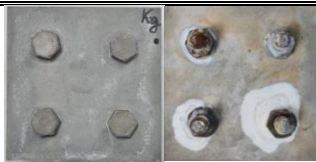
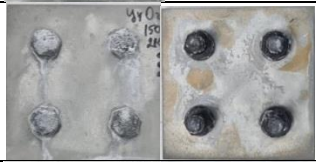


Микротвердость ГТП с ТО не велика, составляет 26,5-28,7 HV₅₀, что объясняет повышенную износостойкость покрытий и позволяет использовать их в качестве твердосмазочных термостойких покрытий.

5.6 Сравнительные испытания на страгивание болтов М6 из стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями и кадмиевым покрытием

Испытания на страгивание болтов М6 из стали 30ХГСА проводили в соответствии с ОСТ 1 00017-89 после выдержки в печи при температуре 150 °С в течение 20 ч и после КСТ в течение 168 ч, до первых продуктов коррозии стали на поверхности болтов.

Для этого болты с ГТП и кадмиевыми покрытиями прикручивали с заданным крутящим моментом (момент затяжки 7,1 Нм) в резьбовые отверстия пластины из стали 30ХГСА без покрытия для испытания в печи и с кадмиевым покрытием для экспозиции в КСТ. После выдержки в печи и ускоренных коррозионных испытаний в КСТ болты откручивали, определяя момент страгивания. Внешний вид образцов и средние значения момента страгивания после испытаний в КСТ и выдержки в печи представлены в таблицах 38 и 39 [71,75].

Таблица 38 – Внешний вид болтов и средние значения момента страгивания после испытаний в КСТ в течение 168 ч

Обозначение покрытия по ГОСТ 9.306	Режим ТО	Внешний вид болтов	Момент страгивания, Нм
1	2	3	4
Кд 6	–		7,22
Ц4. О2. т	150°С, 2 ч + 210°С, 4 ч		7,80
Ц4. О4. Ц2. т	150°С, 2 ч + 210°С, 4 ч		8,41
Ц4. О2. т	210°С, 4 ч		9,03

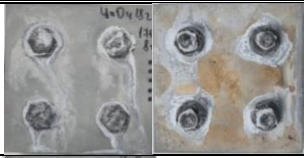

1	2	3	4
Ц4. О4. Ц2. т.	170°C, 8 ч		7,29
Ц4. О2. т.	170°C, 8 ч		7,91

Таблица 39 – Средние значения момента страгивания после выдержки в печи при температуре 150 °С в течение 20 ч

Обозначение покрытия по ГОСТ 9.306	Режим термообработки	Момент страгивания, Нм
Кд 6	–	7,44
Ц4. О2. т	150°C, 2 ч +210°C, 4 ч	6,72
Ц4. О4. Ц2. т	150°C, 2 ч +210°C, 4 ч	6,44
Ц4. О2. т	210°C, 4 ч	7,12
Ц4. О4. Ц2. т.	170°C, 8 ч	7,43
Ц4. О2. т.	170°C, 8 ч	7,56

Величина крутящего момента при отвинчивании гаек превышает значение показателя, фиксируемого при их затяжке примерно от 7 до 20%. Объясняется данное явление коррозией металла элементов болтокомплекта и увеличение объема металла покрытия.

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 аммиачного 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 хромированием по комплексу функциональных характеристик не уступает кадмиевому:

Защитная способность: в камере соляного тумана превышает 26000 часов (более 3 лет), в том числе 19000 часов (около 2 лет) для образцов с надрезом до основы, что соответствует ЗС 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Серов А. Н. Диссертация. Разработка процесса нанесения цинковых покрытий с повышенными коррозионными свойствами. – Москва 2003 г.
5. 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.
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. *Forms of corrosion: Recognition and prevention // Corrosion – Understanding the Basics / ed. J. R. Davis*. – Ohio: ASM International, 2000. – P. 99-192.
8. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. СанПиН 1.2.3685-21: утв. Постановлением Глав. гос. санитар. врача Рос. Федерации от 28 января 2021 г. № 2; введ. в действие с 01.03.2021. – URL: <http://www.pravo.gov.ru> (дата обращения: 16.03.2021).
9. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. В. Н. Кудрявцева. – 2-е изд., 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., Aliofkhazraeia 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. – No. 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 // *Vojnotehnički Glasnik / Military Technical Courier*. – 2016. – Vol. 64. – No. 3. – P. 649-669.
16. ASTM F1941. Standard specification for electrodeposited coatings on mechanical fasteners, inch and metric. – ASTM International, 2016. – 14 p.
17. Zaki N. Zinc alloy plating // *ASM Handbook*. Vol. 5: Surface Engineering / eds. C. M. Cotell, J. A. Sprague, Jr., F. A. Smidt. – Ohio: ASM International, 1994. – P. 264-265.
18. 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. – No. 7. – P. 2031-2041.
19. Kuehnl W., Mauer D., Opper R. Vehicle body component with a tin/zinc coating: pat. US6308544B1; filed 22.01.99; publ. 30.10.01.
20. 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. – No. 2-3. – P. 371-380.
21. Mechanical plating with tin-cadmium alloy // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 1978. – Vol. 25. – No. 3. – P. 8-9.
22. 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.
23. Hyner J., Lewis B. S. Multi-layer corrosion resistant coating for fasteners and method of making: pat. US5275892A; filed 27.03.92; publ. 04.01.94.
24. Weir J. D. Corrosion resistant coating system and method: pat. US6613452B2; filed 18.07.02; publ. 02.09.03.
25. Способ нанесения комбинированного защитного покрытия на стальные детали: пат. 2427671 Рос. Федерация; заявл. 18.08.10; опубл. 27.08.11, Бюл. № 24.

26. Каблов Е. Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. – 2012. – № 11. – С. 16-21.
27. Маркова Е. С., Покровская Н. Г., Шалькевич А. Б., Громов В. И. Мартенситостареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 81-84.
28. Иванов Е. В. Создание износостойких и антифрикционных материалов и покрытий для космического корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – № 51. – С. 142-151.
29. Тонышева О. А., Вознесенская Н. М., Шалькевич А. Б., Петраков А. Ф. Исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на структуру, технологические, механические и коррозионные свойства высокопрочной коррозионностойкой стали переходного класса с повышенным содержанием азота // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 3. – С. 31-36.
30. 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.
31. Дьяченко С. С., Пономаренко И. В., Дуб С. Н. Роль состояния поверхностного слоя стальных изделий в их поведении при деформации // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2015. – № 5 (719). – С. 3-11.
32. Янюшевич З., Гулишья З., Михайлович М., Патарич А. Влияние отпуска на механические свойства и микроструктуру высокопрочной низколегированной стали // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – № 2 (704). – С. 23-25.
33. Фарбер В. М., Селиванова О. В., Арабей А. Б. и др. Влияние термической обработки на комплекс механических свойств сталей класса прочности К65 (X80) // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – № 8 (710). – С. 53-55.
34. Тетюева Т. В., Иоффе А. В., Выбойщик М. А. и др. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15X5M // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 10 (688). – С. 15-22.
35. 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.

36. Макаров А. В., Соболева Н. Н., Малыгина И. Ю., Осинцева А. Л. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2015. – № 3 (717). – С. 39-46.
37. Будиновский С. А., Мубояджян С. А., Гаямов А. М., Матвеев П. В. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – № 12 (702). – С. 16-21.
38. BS 7543:2003. Guide to durability of buildings and building elements, products and components. – British Standards Institute, 2003. – 34 p.
39. Mildenberger U., Khare A. Planning for an environment-friendly car // *Technovation*. – 2000. – Vol. 20. – No. 4. – P. 205-214.
40. Cottis R. A. Hydrogen embrittlement // *Shreir's Corrosion. Vol. 2: Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation*. – Elsevier Science, 2010. – P. 902-922.
41. Holmberg K., Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions // *Friction*. – 2017. – Vol. 5. – No. 3. – P. 263-284.
42. Garcia R., Barboza J. Coating trends for fasteners: SAE Technical Papers 1999-01-3072. – DOI: 10.4271/1999-01-3072.
43. Zeng L., Monserratt E., Haylock L. et al. Evaluation of alternatives to electrodeposited cadmium for threaded fastener applications: SAE Technical Papers 2006-01-3169. – DOI: 10.4271/2006-01-3169.
44. Brown C. J., Smith M. W., Youngblood D. et al. Evaluation of alternatives to electrodeposited cadmium for threaded fastener applications (II): SAE Technical Papers 2009-01-3228. – DOI: 10.4271/2009-01-3228.
45. Sriraman K. R., Strauss H. W., Brahimi S. et al. Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn–Ni, Cd and Cd–Ti coatings on low carbon steel substrates // *Tribology International*. – 2012. – Vol. 56. – P. 107-120.
46. Tafreshi M., Allahkaram S. R., Farhangi H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn–Ni alloy coatings // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 183. – P. 263-272.
47. Nasri F., Zouari M., Kharrat M. et al. Structural, micromechanical and tribological characterization of Zn–Ni Coatings: Effect of sulfate bath composition // *Transactions of The Indian Institute of Metals*. – 2018. – Vol. 71. – No. 8. – P. 1827-1840.
48. Asher R. K. Tin alloy plating // *ASM Handbook. Vol. 5: Surface Engineering*. – Ohio: ASM International, 1994. – P. 258-263.

49. Киреев С. Ю. Формирование и исследование свойств финишных покрытий печатных плат сплавом олово-цинк взамен покрытий сплавом олово-свинец // *Коррозия: материалы, защита*. – 2015. – № 8. – С. 7-12.
50. Виноградов С. Н., Перелыгин Ю. П., Киреев С. Ю. Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2012. – Т. 19. – № 3. – С. 53-56.
51. Multilayer corrosion resistant coating: pat. US4746408A; filed 11.05.87; publ. 24.05.88.
52. Corrosion resistant coating for fasteners: pat. US4837090A; filed 11.05.88; publ. 06.06.89.
53. Dual plated fasteners: pat. US6599071B1; filed 20.07.00; publ. 29.07.03.
54. Rebak R. B., Muchjin L., Szklarska-Smialowska Z. Hydrogen diffusion and accumulation in automotive fasteners // *Corrosion*. – 1997. – Vol. 53. – No. 6. – P. 481-488.
55. Hillier E. M. K., Robinson M. J. Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46. – No. 3. – P. 715-727.
56. Lonyuk B., Hop R., Hanlon D. N. et al. A study of post plating heat treatment in automotive fastener steels // *Proceedings of the 14th Biennial Conference on Fracture*. – Cracow, 2002. – Vol. 3/3. – P. 373-380.
57. Ferraz M. T., Oliveira M. Steel fasteners failure by hydrogen embrittlement // *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. – 2008. – Vol. 20. – No. 1-2. – P. 128-133.
58. Jha A. K., Narayanan P. R., Sreekumar K. et al. Hydrogen embrittlement of 3.5Ni–1.5Cr–0.5Mo steel fastener // *Engineering Failure Analysis*. – 2008. – Vol. 15. – No. 5. – P. 431-439.
59. Brown S. A., Berman E. Cadmium alternatives for high-strength steel. – Naval Air Warfare Center Aircraft Division Patuxent River, MD, 2011. – 191 p.
60. Chalaftris G., Robinson M. J. Hydrogen re-embrittlement of high strength steel by corrosion of cadmium and aluminium based sacrificial coatings // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. – 2005. – Vol. 40. – No. 1. – P. 28-32.
61. Figueroa D., Robinson M. J. The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra-high strength steels // *Corrosion Science*. – 2008. – Vol. 50. – No. 4. – P. 1066-1079.
62. Способ получения защитного покрытия: пат. 2606364 Рос. Федерация; заявл. 15.10.15; опубл. 10.01.17, Бюл. № 1.
63. Аверин Е.В. Диссертация. Разработка процесса электроосаждения сплава олово-сурьма из сернокислого электролита. – Москва 2010 г.
64. Шлугер М. А. Гальванические покрытия в машиностроении: справ. в 2 т. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.

65. Салахова Р. К., Кирилин С. Г., Тихообразов А. Б., Смирнова Т. Б. Скретч-тестирование электролитических никелевых покрытий на углепластиковой подложке // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. – 2021. – Т. 20. – № 4. – С. 100-114.
66. Герасимова Л. П., Голубков Д. Е., Гук Ю. П. Стандартные методы контроля качества металлических материалов, сварных и паяных соединений / Справочник. – Москва, 2007. 664 с.
67. Сборник практических материалов / сост. В. Н. Кудрявцев, В. В. Окулов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 400 с.
68. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / под ред. П. М. Вячеславова. – 5-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с. – (Библиотечка гальванотехника; вып. 1).
69. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: справ. – М.: Радио и связь, 1988. – 304 с.
70. Ковенский И. М., Поветкин В. В. Металловедение покрытий: учеб. для вузов. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
71. 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.
72. Каблов Е. Н., Никифоров А. А., Дёмин С. А., Чесноков Д. В., Виноградов С. С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. – 2016. – № 6. – С. 70-81.
73. 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.
74. Виноградов С. С., Никифоров А. А., Дёмин С. А. Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 13-25.
75. 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.

76. Зерница Д. А. Кристаллизация бессвинцовых бинарных сплавов олово-цинк, полученных методом сверхбыстрой закалки из расплава // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 92-100. – DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.092.
77. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 195 с.
78. Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология / под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
79. Liu J. C., Wang Z. H., Xie J. Y., Ma J. S., Zhang C., Suganuma K. Understanding corrosion mechanism of Sn-Zn alloys in NaCl solution via corrosion products characterization // *Materials and Corrosion*. – 2016. – Vol. 67. – P. 522–530.
80. Liu J. C., Fark S. W., Nagao S., Nogi M., Koga H., Ma J. S., Zhang C., Suganuma K. The role of Zn precipitates and Cl⁻ anions in pitting corrosion of Sn-Zn solder alloys // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 92. – P. 263-271.
81. Promhold A. T., Noh S. J. The transport of ions and electrons through microscopically inhomogeneous passive films: Breakdown implications // *Corrosion Science*. – 1989. – Vol. 29. – P. 237-255.
82. Liu J. C., Zhang C., Nagao S., Jiu J. T., Nogi M., Sugahara T., Ma J. S., Suganuma K. Metastable pitting and its correlation with electronic properties of passive films on Sn-xZn solder alloys // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 99. – P. 154-163.
83. Miao W., Cole J. S., Neufeld A. K., Furman S. Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – Vol. 154. – No. 7. – P. C7.
84. Li S., Xingxing W., Yongtao J., Zhongying L. Corrosion behavior of Sn-based lead-free solder alloys: A review // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31. – P. 9076-9090.
85. Yuo K., Huang H., Ko C., Zhang H., Fei J., Xue C., Yuan G. Microstructure, mechanical properties and in vitro degradation behavior of novel Zn-Cu-Fe alloys // *Materials Characterization*. – 2017. – Vol. 134. – P. 114-122.
86. Spobik M., Drienovsky M., Kizekova Tmkova L., Palcut M. Corrosion of candidate lead-free solder alloys in saline solution // *Proceedings of the 24th International Conference on Metallurgy and Materials METAL*. – Brno, Czech Republic, 3-5 June 2015. – P. 1650-1656.
87. Wang Z., Chen C., Jiu J., Nagao S., Nogi M., Koga H., Zhang H., Zhang C., Suganuma K. Electrochemical behavior of Zn-Sn high-temperature solder alloys in 0.5 M NaCl solution // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 736. – P. 231-239.

88. Wei X., Huang H., Zhou L., Zhang M., Liu X. On the advantages of using a hypoeutectic Sn-Zn as lead-free solder material // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 63. – P. 655-658.
89. Eckold P., Ruloff M., Niewa K., Hügel W. Synthesis, characterization and in situ Raman detection of $\text{Sn}_4\text{O}(\text{OH})_6-x\text{Cl}_x$ phases as intermediates in tin corrosion // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 98. – P. 399-405.
90. Gerhatova Z., Babincova P., Drienovsky M., Pašak M., Čemičkova I., Ďuriška L., Havlik R., Palcut M. Microstructure and Corrosion Behavior of Sn-Zn Alloys // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – No. 20. – P. 7210. – <https://doi.org/10.3390/ma15207210>.
91. Штапенко Э. Ф., Заблудовский В. А., Дудкина В. В. Диффузия на границе «пленка-подложка» при электрокристаллизации цинка на медной подложке // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – Т. 116. – № 3. – С. 1-6.
92. Поветкин В. В., Ковенский И. М. Структура электролитических покрытий. – М.: *Металлургия*, 1989. – 135 с.
93. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: *Машиностроение*, 1996. – Т. 1. – 992 с.
94. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. – М.: *Мир*, 2002. – 376 с.
95. 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.
96. 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.
97. Ковенский И. М. Отжиг электроосаждённых металлов и сплавов. – Тюмень: *ТюмГНГУ*, 1995. – 92 с.
98. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: *Металлургия*, 1974. – 280 с.
99. Способ определения коэффициентов диффузии в пленочных материалах: пат. 2212027 Рос. Федерация; заявл. 18.04.02; опубл. 10.09.03, Бюл. № 25.
100. Карпенко Г. В., Василенко И. И. Коррозионное растрескивание сталей. – Киев: *Техніка*, 1971. – 192 с.
101. Дини Дж. В. *Electrodeposition, The Material Science of Coating and Substrates*. – Hark Ridge, NJ: *Noyes Publications*, 1993. – 473 p.

102. Металловедение и термическая обработка стали: справ. в 3 т. / под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – Т. 1: Методы испытаний и исследования, кн. 2. – 462 с.
103. Справочник по авиационным материалам. Т. 1: Конструкционные материалы / под науч. ред. С. Т. Кишкина. – 3-е изд., доп. – М.: Гос. изд-во оборонной пром-сти, 1950. – 399 с.