

УДК 621.794.62:620.193

С.С. Виноградов¹, С.А. Дёмин¹, С.В. Балахонов¹, О.Г. Кириллова¹**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-76-87

Разработанное в ВИАМ композиционное покрытие для защиты от коррозии углеродистых сталей является логическим продолжением зарубежных и отечественных разработок композиционных покрытий на основе фосфатов и алюминиевого порошка. Это композиционное покрытие обладает удовлетворительной адгезией к углеродистым сталям после их пескоструйной обработки. Проведенные коррозионные испытания в условиях приморской зоны умеренного теплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике и в камере солевого тумана показали, что покрытие отличается повышенной защитной способностью (более 5000 ч в КСТ), в том числе при эксплуатации до 460°C. Это достигается шлифованием верхнего слоя покрытия, в результате чего алюминиевый порошок начинает выполнять роль протектора. Электрохимические исследования подтвердили анодный характер композиционного покрытия. Механические испытания показали возможность нанесения композиционного покрытия на высокопрочные углеродистые стали. Покрытие водостойко и способно работать в среде различных масел.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2. «Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: композиционное покрытие, покрытие на основе фосфатов и алюминиевого порошка, защитная способность, шлифование, механические испытания, водостойкость, стойкость к маслам.

The composite coating for anticorrosive protection of carbon steel developed in VIAM is a continuation of international and Russian works devoted to composite coatings based on phosphates and aluminum powder. The composite coating possesses good adhesion with carbon steel after sandblasting. Anticorrosive tests in sea coast environment at the Center of Anticorrosive Tests (Gelendzhik city) and in salt spray chamber showed that the coating has high protection property (more than 5000 hours in salt spray chamber) including exploitation at 460°C. This result had been obtained after grinding of a top layer of the coating; after that the aluminum powder acted as protector. The electrochemical tests verified an anodic type of the composite coating. Mechanical tests showed a possibility of wearing of the composite coating onto high-strength steels. The coating is water resistant and is able to be used in different oils.

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

Keywords: composite coating, coating based on phosphates and aluminum powder, protective property, grinding, mechanical tests, water resistance, oil resistance.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

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

Для деталей, в том числе валов, отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) традиционно применяются жаропрочные коррозионностойкие стали мартенситного класса, такие как ЭИ961,

ЭП517, ЭП866 с прочностью до 1200 МПа. Актуальная задача снижения массы деталей двигателя путем повышения прочности этого класса сталей невыполнима, так как даже небольшое повышение прочности на 10–15% благодаря дополнительному легированию приводит к снижению вязкости разрушения и трещиностойкости материала. В течение последних лет в ВИАМ проведены исследования возможности применения для вала ГТД высокопрочной мартенситостареющей стали ВКС-170-ИД с прочностью >1570 МПа.

Полученные результаты комплексных исследований этой стали позволили рекомендовать ее для изготовления валов [4, 5]. Сравнительные испытания в камере солевого тумана образцов из коррозионностойких сталей ЭП517, ЭИ961 и высокопрочной стали ВКС-170-ИД без покрытий показали, что сталь ВКС-170-ИД не может быть применена без защиты от атмосферной коррозии, в том числе при рабочих температурах до 460°C.

Наиболее широко применяемыми в авиационной промышленности анодными покрытиями являются гальванические цинковые и кадмиевые покрытия, а также плазменные алюминидные покрытия [6].

Гальванические покрытия имеют ограничения по температуре эксплуатации (до 250°C), технология их нанесения обладает большой экологической опасностью, что требует создания целого комплекса очистных сооружений [7]. Нанесение алюминидных покрытий сопровождается высокотемпературным воздействием на металлическую основу, что недопустимо для высокопрочных сталей. Кроме того, технология нанесения как гальванических, так и плазменных покрытий связана с применением специального оборудования и требует повышенной квалификации обслуживающего персонала. Поэтому разработка анодного металлосодержащего покрытия, лишенного недостатков вышеперечисленных покрытий и технологий их нанесения, является весьма актуальной.

Краткий анализ истории создания фосфатных композиционных покрытий

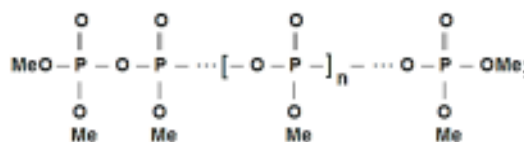
В настоящее время значительно возрос интерес разработчиков к различного рода и назначения металлонаполненным покрытиям [8, 9], имеющим значительные перспективы для применения в авиакосмической технике. Наиболее перспективными являются неорганические композиционные покрытия. Большинство работ по созданию неорганических композиционных покрытий посвящены защите от коррозии углеродистых конструкционных сталей, в том числе высокопрочных. Привлекательность и прогрессивность технологий композиционных покрытий обусловлены простотой нанесения таких покрытий, уникальными свойствами формируемых слоев на поверхности металла, сочетающих высокие коррозионно-защитные свойства, высокую адгезию и электропроводность, а также низкой себестоимостью компонентов, применяемых при изготовлении связующих.

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

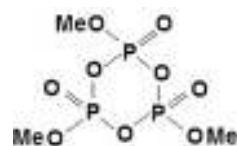
Неорганическое связующее должно обладать, с одной стороны, клеящими свойствами, а с другой стороны – водостойкостью. Этими свойства-

ми обладают фосфаты трехвалентных металлов, в частности алюмофосфаты и хромфосфаты, которые при определенной концентрации образуют особые структурированные растворы неорганических полимерных фосфатов:

– *линейных* полифосфатов $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$



– *кольцевых* метафосфатов $Me_nP_nO_{3n}$



где n – степень полимеризации [10].

При изменении pH, температуры раствора или добавлении в него наполнителей-отвердителей происходит отверждение связующего.

Роль наполнителя заключается в отверждении аморфной фазы связующего, придании водостойкости покрытию и обеспечении электрохимической защиты от коррозии основному металлу.

Базовое покрытие такого типа запатентовано в США в 1963 г. [11]. Покрытие и связующая композиция отверждается при нагревании при температуре 500–1000°F (предпочтительно при 343°C) и включает твердые неорганические частицы (металл, тугоплавкий карбид, нитрид, силицид, сульфид), ионы двухвалентного металла (предпочтительно Mg^{2+}), фосфорную, хромовую, молибденовую кислоты и их соли. Фосфаты и хроматы, а также другие модифицирующие ионы при нагревании в результате химических реакций образуют аморфную оксидную матрицу, химически связанную с материалом основы. Прочность связи покрытия, например, со сталью превышала 55 МПа. Покрытия начали широко использоваться на стальных деталях двигателя J-79 фирмы General Electric взамен Si–Al краски и алюминированных эпоксидных покрытий. Ранний успех привел к использованию неорганических металлонаполненных покрытий и на других двигателях фирм General Electric и Pratt & Whitney как для военных, так и для гражданских самолетов.

В основном покрытия данного типа разрабатывались и патентовались фирмой Sermatech International Inc. Так, в 1986 г. был получен патент [12], где рассматривался двухстадийный процесс нанесения коррозионно-, абразиво- и термостойкого покрытия на стальные (стали марок 4340, 410) детали различного назначения, в том числе аэрокосмического – сопло и обтекатель ракеты,

детали двигателя, панели, компрессорные лопатки, винты, болты и другие крепежные элементы, наконечники инструментов и др. Первый слой покрытия наносился из композиции, аналогичной составу по патенту [11] (хромат- или молибдат-фосфатное связующее с алюминиевым порошком), окунанием или другим способом, а второй однородный пористый слой – методом газопламенного напыления из электрически нейтрально-го оксида металла.

Всего за период с середины 70-х до начала 2000-х годов фирмой Sermatech International Inc. разработано и запатентовано более 30 изобретений по исследуемой проблеме. Покрытиям присвоили торговую марку SermeTel, а базовому покрытию по патенту [11] – SermeTel W. Покрытия марок SermeTel CR962 и SermeTel CR984-LT с температурой отверждения 265–275 и 190°C соответственно рекомендуются для защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей. Покрытия не вызывают наводороживания сталей, обладают поверхностной проводимостью, могут применяться при длительных нагревах при температуре до 538°C.

В 1989 г. был опубликован патент [13], где в состав покрытия входило связующее, состоящее из фосфат-, хромат- и/или молибденовокислых ионов. В качестве наполнителя применялся хроматный пигмент, состоящий из хроматов стронция и цинка. Полученный состав наносится методом пневматического напыления на стальную опескоструенную поверхность и отверждался при температуре 315°C в течение 40 мин. Применение наполнителя в виде хромата стронция способствует эффективному ингибированию процессов коррозии покрытия.

Влияние вводимых в связующее металлических наполнителей рассматривается в патенте [14], являющемся частичным продолжением патента [13]. Рекомендуется использование алюминиевого порошка для обеспечения анодного характера защиты стальных деталей. Изучено также влияние формы и размеров металлических частиц наполнителя на пористость и коррозионную стойкость покрытия [15]. Рекомендовано применение порошка алюминия в форме пластинок. Применение пластинок способствует улучшению распределения металлического наполнителя по поверхности стальной основы. В связи с этим уменьшается пористость и увеличивается коррозионная стойкость покрытия.

В патенте [16] заявлен состав, способный отверждаться при 343°C в течение 30 мин. Защитное покрытие наносили на стальную деталь и испытывали в камере солевого тумана. Покрытие показало хорошую защитную способность после более чем 200 ч ускоренных испытаний.

Все ранее разработанные составы для получения композиционных защитных покрытий содержали небезопасные с точки зрения экологии ком-

поненты на основе молибдатов и хроматов. С целью решения данной проблемы в патенте [17] предложен состав, представляющий собой водный раствор ионов фосфата и нитрата и по крайней мере одной разновидности металлического иона, имеющего валентность больше чем +1. Однако такие системы крайне нестабильны из-за возможной реакции между связующим и металлическим наполнителем, затрудняющей дальнейшее нанесение состава на деталь.

Следующим шагом к замене токсичных хроматных и молибдатных ионов является состав, включающий ионы фосфата и перманганата [18]. Предложенный состав стабилен в течение 8 ч, после чего наблюдалось изменение вязкости, плотности и последующее газовыделение – признак быстрого растворения алюминиевого наполнителя.

В России разработкой композиционных покрытий на основе неорганических связующих и металлических наполнителей занимались в Военно-воздушной академии им. Н.Е. Жуковского под руководством профессора Е.Г. Иванова.

В 1968 г. предложен способ нанесения покрытия [19], в котором в качестве наполнителя использовался алюминиевый порошок. Отверждение покрытия проводят при температуре 500°C в течение 1 ч с последующей дополнительной обработкой раствором дигидрофосфата натрия, после чего покрытие отжигают при 250°C и выше в течение 1 ч. Дополнительная обработка повышает микротвердость покрытия до 3200 МПа, в несколько раз повышает жаро- и коррозионную стойкость с одновременным повышением микротвердости покрытия.

В 1988 г. согласно патенту [20] предложено наносить защитное покрытие на жаропрочные никелевые сплавы из суспензии, состоящей из магнийхромфосфатного связующего, аэросила и алюминиевого порошка. Нанесенную суспензию сушат при температуре 80°C, а затем подвергают отжигу в печи при 650°C. Покрытие, нанесенное по данному способу, повышает предел малоциклового усталости.

В 1995 г. в патенте на изобретение [21] предложен состав для защиты от коррозии стальных деталей на основе алюмохромфосфатного связующего и алюминиевого наполнителя. Способ позволяет упростить технологию приготовления связующего, повысить экологичность и снизить температуру отжига покрытия до 250°C.

В ВИАМ также ведется разработка композиций на основе металлического наполнителя и неорганических связующих.

В 2009 г. опубликован патент [22], по которому с целью защиты деталей от солевой и фреттинг-коррозии на металлическую поверхность наносят суспензию, содержащую алюмохромфосфатное связующее, хромовый ангидрид и дисилицид молибдена. Нанесенную суспензию ступенчато термоотверждают при температуре от 150 до 500°C.

В 2013 г. запатентован состав [23] на основе алюмохромфосфатного связующего и алюминиевого наполнителя для защиты от коррозии стальных деталей. В составе используют порошок алюминия с фракцией до 10 мкм. Изобретение может быть использовано при изготовлении валов газотурбинных двигателей, шасси вертолетов и других деталей для защиты от коррозии при эксплуатации в различных климатических условиях, в том числе при повышенных температурах до 450°C.

В конце 2013 г. запатентован [24] способ получения покрытия на углеродистых сталях. Способ включает двухслойное нанесение на стальные детали суспензионного покрытия, его тепловую и механическую обработку. Суспензия состоит из алюмохромфосфатного раствора и алюминиевого порошка. Изобретение позволяет повысить защитную способность получаемого покрытия при упрощении технологии его нанесения и улучшении санитарно-гигиенических условий труда при приготовлении используемого алюмохромфосфатного раствора.

Целью данной работы являлось исследование свойств фосфатного композиционного покрытия [23, 24] для защиты от коррозии деталей из углеродистых, в том числе высокопрочных сталей, эксплуатирующихся при температуре до 460°C.

Материалы и методы

Для разработки технологии нанесения покрытия и исследований его свойств использовали плоские образцы размером 100×50×2 мм из стали ВКС-170-ИД – для коррозионных испытаний, образцы размером 20×40×2 мм из стали 30ХГСА – для определения водостойкости покрытия и из стали 30ХГСН2МА – для электрохимических измерений, а также стандартные образцы шифра Н03-021 по ГОСТ 9657–84 из стали ВКС-170-ИД – для механических испытаний (по 3–5 образцов на каждую точку испытаний).

Для нанесения покрытия использовали суспензию алюминиевого порошка в алюмохромфосфатном связующем. Варьировали соотношение $Al_2O_3/Cr_2O_3/P_2O_5/Al$ – от 30/3/7/60 до 43/18/15/24. Композиционное покрытие наносили на стальные образцы по технологии, описанной в патенте [24]. Термообработку образцов с покрытием проводили в воздушной среде в сушильном шкафу FD 115 Binder и в муфельной печи Nabertherm L9/11/SKM при температурах до 300 и 500°C соответственно. Толщину покрытия контролировали магнитным толщиномером типа PosiTector 6000.

Защитную способность композиционного покрытия определяли методом ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана по ГОСТ 9.308–85 при температуре 33–37°C и относительной влажности 70% при непрерывном распылении нейтрального 5%-ного водного раствора

хлористого натрия, а также методом натуральных испытаний на климатических испытательных станциях по ГОСТ 9.909–86 в условиях приморской зоны умеренного теплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ) [25, 26]. Водостойкость покрытия определяли по убыли массы образцов с покрытием при кипячении в дистиллированной воде.

Прочность сцепления покрытий проверяли методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 9.302–88. Адгезию оценивали по трехбалльной шкале.

Испытания на многоцикловую усталость проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 25.502 на машинах МВИ611М в условиях чистого изгиба с вращением с частотой 50 Гц при коэффициенте асимметрии цикла $R=-1$ при температуре 460°C. Испытания на длительную прочность проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 10145 на машинах ZST 2/3 ВИЭТ.

Допустимость работы покрытия в контакте с маслами определяли по изменению массы образцов с покрытиями после выдержки их в масле и промывки в бензино-ацетоновой смеси.

Металлографический анализ нетравленных шлифов проводили на оптическом микроскопе Leica DMIRM при увеличении ×1000, планарную съемку поверхности покрытия и шлифов – на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) марки Olympus Lextol S3100. Съемку изображений проводили в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом, в результате которого в памяти компьютера сохраняется так называемая «маска» или «слепок» поверхности образца, который можно исследовать в 2D- и 3D-режимах, измерять высоту и шероховатость рельефа, объекты на поверхности в направлениях X, Y, Z .



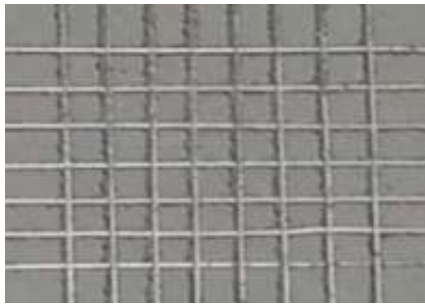

Электрохимические исследования проводили с помощью комплекса оборудования, состоящего из гальваностата-потенциостата Solartron SI 1287 и импедансметра Solartron SI 1260. Измерения осуществляли трехэлектродным методом в электрохимической ячейке с 3%-ным раствором NaCl. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец, противэлектродом служила платиновая сетка; хлорсеребряный электрод являлся электродом сравнения.

Результаты и обсуждение

Перед нанесением защитного покрытия стальные образцы подвергали пескоструйной обработке электрокорундовым шлифпорошком при давлении воздуха от 4 до 5 ат (от 0,4 до 0,5 МПа). Другие виды обработки поверхности углеродистых конструкционных сталей не позволяют получать не только удовлетворительную адгезию, но и сплошность покрытия. В табл. 1 показан внешний вид стальных образцов с композиционным покрытием после различных методов подготовки стальной поверхности, а также внешний

Таблица 1

**Внешний вид стальных образцов с композиционным покрытием
после различных методов подготовки стальной поверхности**

Метод подготовки		Шероховатость R_a , мкм	Внешний вид ($\times 56$)	Адгезия, балл
Обработка наждачной бумагой	P120	0,2		Отсутствует смачиваемость
	P600	0,1		Отсутствует смачиваемость
Пескоструйная обработка корундом F120		1,1		Не выше 2 (балл адгезии снижен с 1 до 2 из-за наличия мелких сколов покрытия, наблюдаемых по краям царапин)
Шлифование		0,1		Отсутствует смачиваемость

вид композиционного покрытия после испытания на адгезию методом нанесения сетки царапин.

Данные показывают, что единственным удобовлетворительным методом подготовки поверхности перед нанесением композиционного покрытия является пескоструйная обработка.

Покрытие наносят методом пульверизационного распыления. Рекомендуется наносить покрытие в два слоя с термообработкой каждого слоя. Тепловую обработку проводят ступенчато: сначала сушат на воздухе, а затем прокаливают в воздушной печи. Ступенчатый режим тепловой обработки позволяет равномерно по всей поверхности и без образования пузырей высушить и отвердить покрытие. При сушке покрытия взаимодействие кислых фосфатов с наполнителем приводит к образованию средних фосфатов, нерастворимых в воде, т. е. к отверждению покрытия. Одновременно с этим фосфорная кислота и кислые фосфаты, взаимодействуя со стальной основой, обеспечивают адгезию к металлу. Интенсивность взаимодействия со сталью регулировали соотношением основных компонентов связующего и наполнителя.

Общая толщина композиционного покрытия составляет 45–60 мкм. Максимальный расход для нанесения двухслойного покрытия составляет 280–320 г на 1 м² поверхности.

Для определения защитной способности композиционного покрытия на основе фосфатов проведены сравнительные ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана (КСТ-35) и натурные испытания в условиях приморской зоны

умеренного теплого климата (ГЦКИ) образцов с различными видами покрытий. Исследовали защитные свойства семи видов покрытий: двух видов лакокрасочных покрытий (холодной и горячей сушки), двух видов гальванических покрытий (никель+цинк хромированный и никель+кадмий хромированный) и трех видов покрытий на основе алюминия, нанесенных методом холодного газодинамического напыления ($Al_{хгн}$) и пиролизом алюмосодержащего органического соединения ($Al_{пир}$), а также композиционного фосфатного покрытия.

При испытаниях в КСТ-35 показано, что лучшими защитными свойствами обладает композиционное покрытие – продукты коррозии на образцах из стали не обнаружены в течение 5000 ч испытаний. Местное повреждение (крестообразный разрез) покрытия до стальной основы не приводит к коррозии стали (рис. 1). Темные и светлые участки на композиционном покрытии характеризуют коррозионную деградацию наружного шлифованного алюминиевого слоя.

Натурные испытания в г. Геленджике образцов с покрытиями также подтвердили высокие защитные свойства композиционного покрытия – образцы не имеют коррозионных повреждений на образцах из стали в течение 3 лет экспозиции.

Длительный прогрев композиционного покрытия при температуре 460°C в течение 500 ч не ухудшает его защитную способность (рис. 2).

Высокая защитная способность композиционного покрытия объясняется его протекторными свойствами по отношению к углеродистой стали,

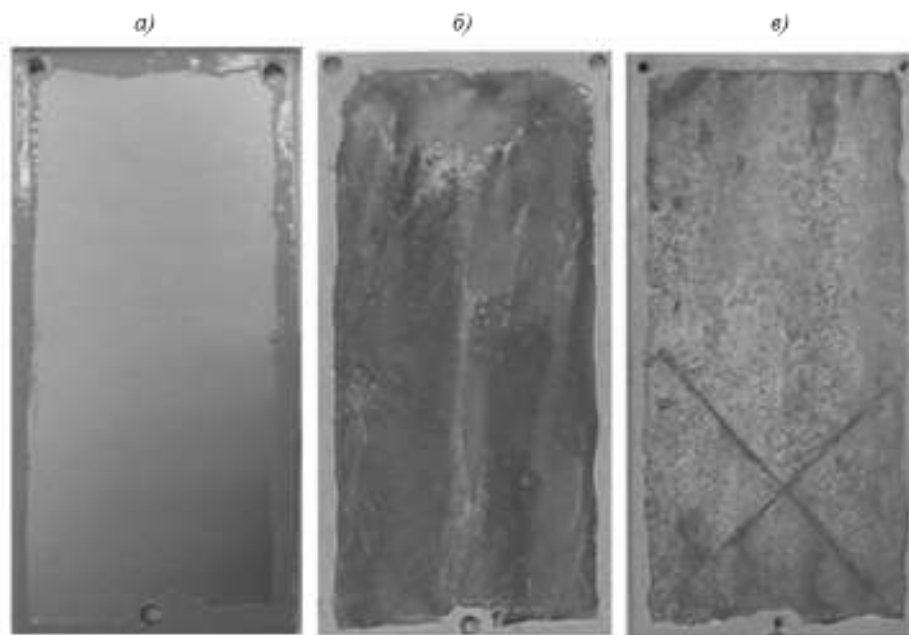


Рис. 1. Внешний вид образцов с композиционным покрытием перед коррозионными испытаниями (а), после коррозионных испытаний в КСТ в течение 5000 ч без нарушения покрытия (б) и с нарушением покрытия до стальной основы (в)

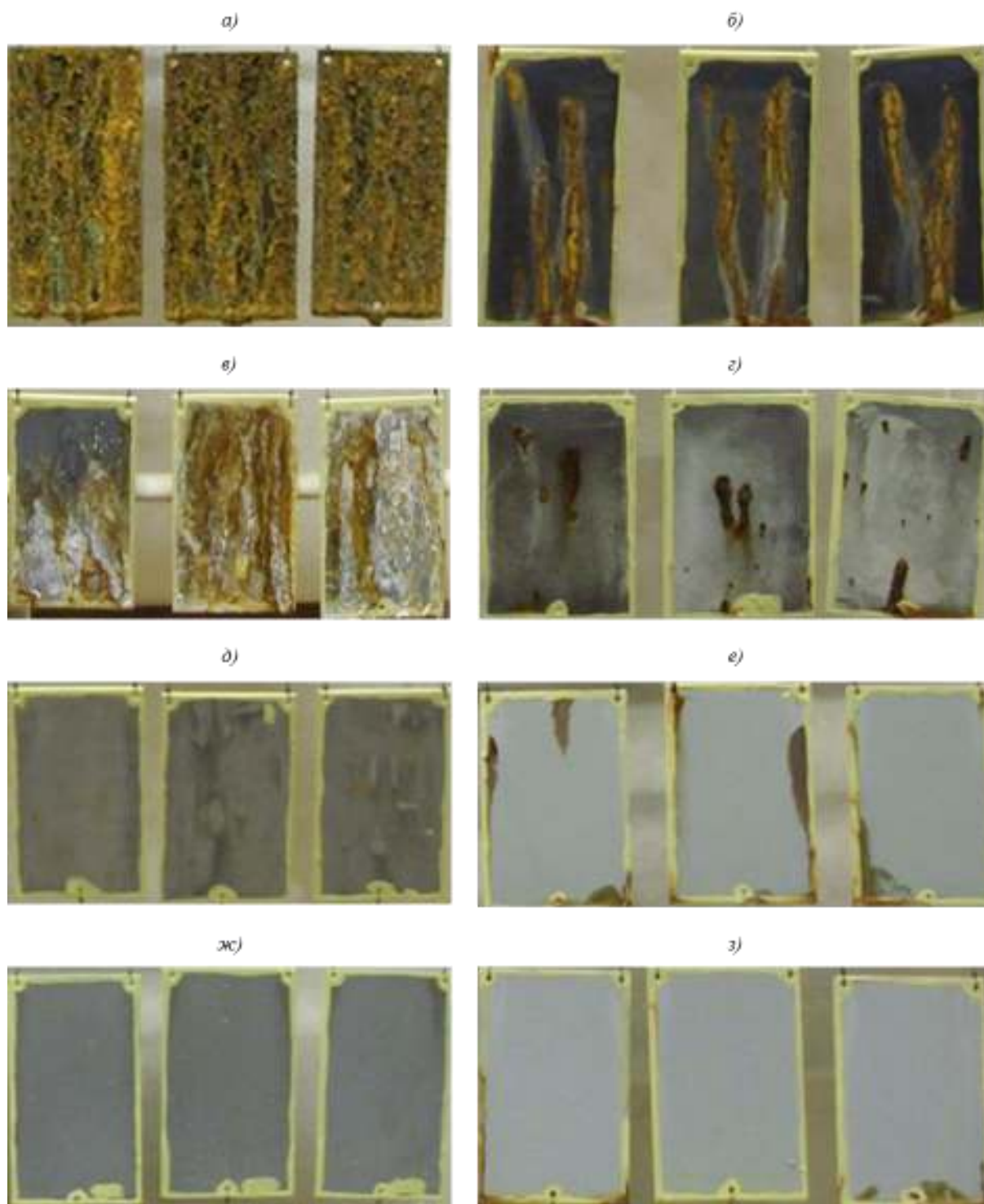


Рис. 2. Внешний вид покрытий на образцах из стали ВКС-170-ИД, прогретых при 460°C в течение 500 ч, после испытаний в КСТ-35 в течение 650 ч:

а – без покрытия; *б* – с покрытием Ni+Zn; *в* – с покрытием $Al_{\text{тпр}}$ с дополнительной обработкой; *г* – с покрытием Ni+Cd; *д* – с покрытием $Al_{\text{хгн}}$; *е* – с ЛКП горячей сушки; *ж* – с композиционным покрытием; *з* – с ЛКП холодной сушки

которые реализуются после шлифования поверхности композиционного покрытия согласно работе [22]. После тепловой обработки верхний слой композиционного покрытия представляет собой плотно склеенные частицы алюминиевого порошка, покрытые слоем алюмохромфосфатного связующего, как схематично показано на рис. 3.

Металлический алюминий защищен этим слоем от коррозионно-агрессивной среды. В то же время через поры в покрытии (на рис. 4 – темные пустоты и щели), расположенные между частицами порошка, к стальной основе поступают коррозионно-активные компоненты раствора, приводя к коррозии углеродистой стали на дне поры. На рис. 3 показан внешний вид стальных образцов с нешлифованным композиционным покрытием до и после проведения ускоренных испытаний в КСТ-35. На поверхности таких образцов видны подтеки продуктов коррозии стали, появление которых было замечено уже на вторые сутки испытаний.

При шлифовании верхний слой покрытия удаляется, вместе с ним удаляется слой связующего, закрывающий наружные частицы алюминиевого порошка. При этом по поверхности покрытия происходит наволакивание алюминия. Этот поверхностный алюминий, электрически соединенный со стальной основой, играет роль протектора.

На рис. 5 показаны схематичное изображение шлифованного композиционного покрытия и внешний вид его поверхности, полученный на ЛСМ в режиме лазерного сканирования.

Исследование зависимости потенциала от времени, снятой в режиме разомкнутой цепи (рис. 6), для образцов со шлифованным и нешлифованным верхним слоем композиционного покрытия в 3%-ном растворе NaCl подтвердили тот факт, что нешлифованное покрытие не обладает протекторными свойствами по отношению к стали и в силу своей пористости не обеспечивает защиту стальной основы от коррозии.

На рис. 6 кривая, характеризующая зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени для образца с нешлифованным верхним слоем композиционного покрытия, расположена в менее отрицательной области потенциалов по отношению к аналогичной зависимости для чистой стальной поверхности. Величина такого смещения соответствует электрическому сопротивлению раствора NaCl в порах композиционного покрытия, частично заблокированных продуктами коррозии стальной основы.

Кривая, характеризующая зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени для образца со шлифованным верхним слоем композиционного покрытия, соответствует электрохимическому поведению чистого алюминия в 3%-ном растворе NaCl. В начальный период испытаний (несколько суток) чистая поверхность алюминия покрывается продуктами коррозии, которые приводят к ча-

стичной блокировке алюминиевой поверхности и сдвигу потенциала в менее отрицательную сторону. Потенциал композиционного покрытия приближается к стационарному потенциалу алюминия в морской воде (-0,53 В). Время от времени пленка продуктов коррозии алюминия местами разрушается, что приводит к пикообразному падению потенциала в отрицательную сторону.

В реальных погодных условиях образцы с покрытием будут как нагреваться от солнечного света, так и обмываться дождями. Поэтому была определена водостойкость композиционного покрытия. При кипячении образцов с покрытием в дистиллированной воде в первый час происходит снижение массы образцов на 0,15–0,50 г/м² покрытия за счет растворения неотвержденных компонентов суспензии. Дальнейшее кипячение образцов с покрытием в течение 5 ч не приводит к изменению их массы.

Покрытие обладает удовлетворительной адгезией к стали (не ниже 2 балла), что подтверждено испытаниями как методом нанесения параллельных надрезов, так и более жестким методом нанесения сетки царапин, который применим для покрытий толщиной до 20 мкм. Отслаивания покрытия и сколов, в том числе в местах перекрестий, не наблюдается. На рис. 7 показан внешний вид покрытия после испытания на адгезию методом нанесения сетки царапин.

Микротвердость композиционного покрытия при нагрузке 0,25 Н/мм² колеблется в пределах 316–343 МПа и мало зависит от режима отверждения.

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не происходит наводороживания стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств. Образцы из стали ВКС-170-ИД с композиционным покрытием, испытанные на многоцикловую усталость (МнЦУ) при напряжении $\sigma_{-1}=550$ МПа и температуре 460°C и на длительную прочность при напряжении $\sigma=824$ МПа и температуре 460°C, простояли без разрушения более установленной базы испытаний: 20 млн циклов – для МнЦУ и 100 ч – для испытаний на длительную прочность. Результаты механических испытаний представлены в табл. 2.

Видно, что при удалении покрытия и повторном его нанесении механические свойства высокопрочной стали остаются практически на уровне исходных значений, что свидетельствует о ремонтопригодности данного покрытия.

Кроме того, проведенные испытания образцов с покрытиями в различных маслах показали отсутствие изменения массы покрытия сверх установленных норм, что свидетельствует о допустимости использования композиционного покрытия в контакте с маслами марок ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II.

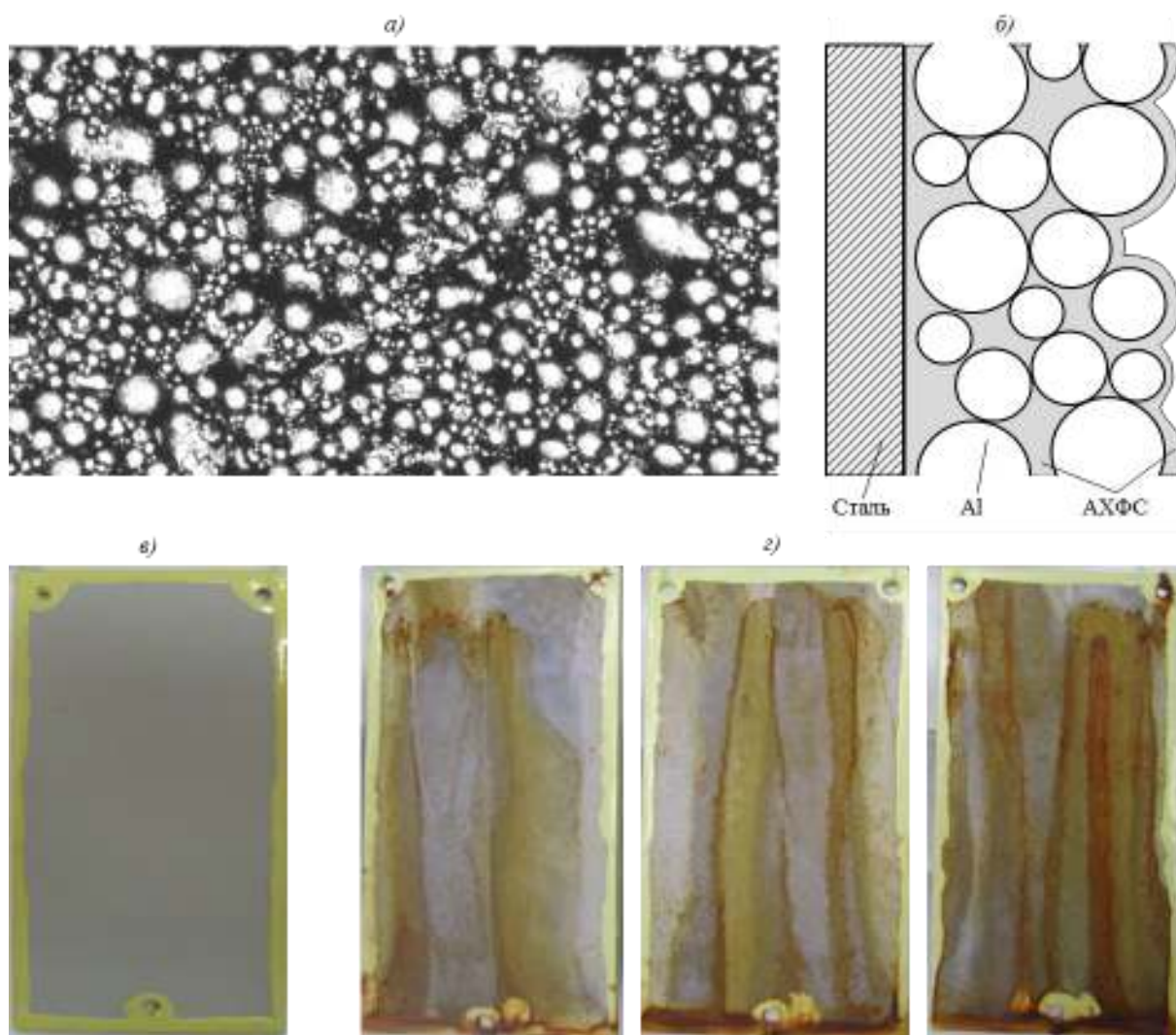


Рис. 3. Внешний вид образцов с композиционным покрытием (АХФС – алюмохромфосфатное связующее) без шлифовки:

a – изображение поверхности нешлифованного композиционного покрытия, полученное на ЛСМ в режиме лазерного сканирования ($\times 1000$); *b* – схематичное изображение строения нешлифованного композиционного покрытия; *в* – исходное состояние до испытаний в КСТ; *г* – коррозия стальной основы после 2450 ч испытаний в КСТ

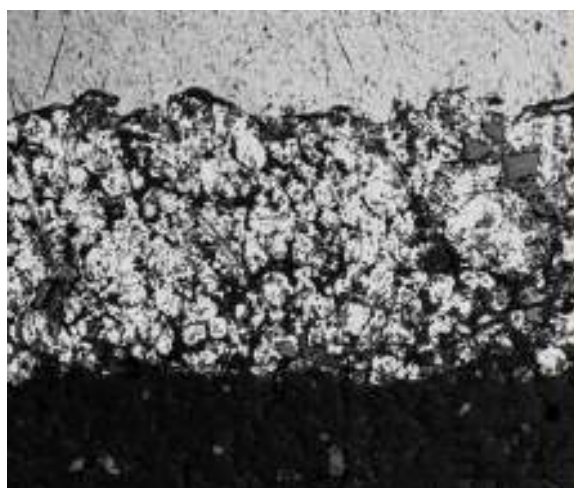


Рис. 4. Микроструктура ($\times 1000$) шлифа композиционного покрытия, полученная на ЛСМ в режиме лазерного сканирования

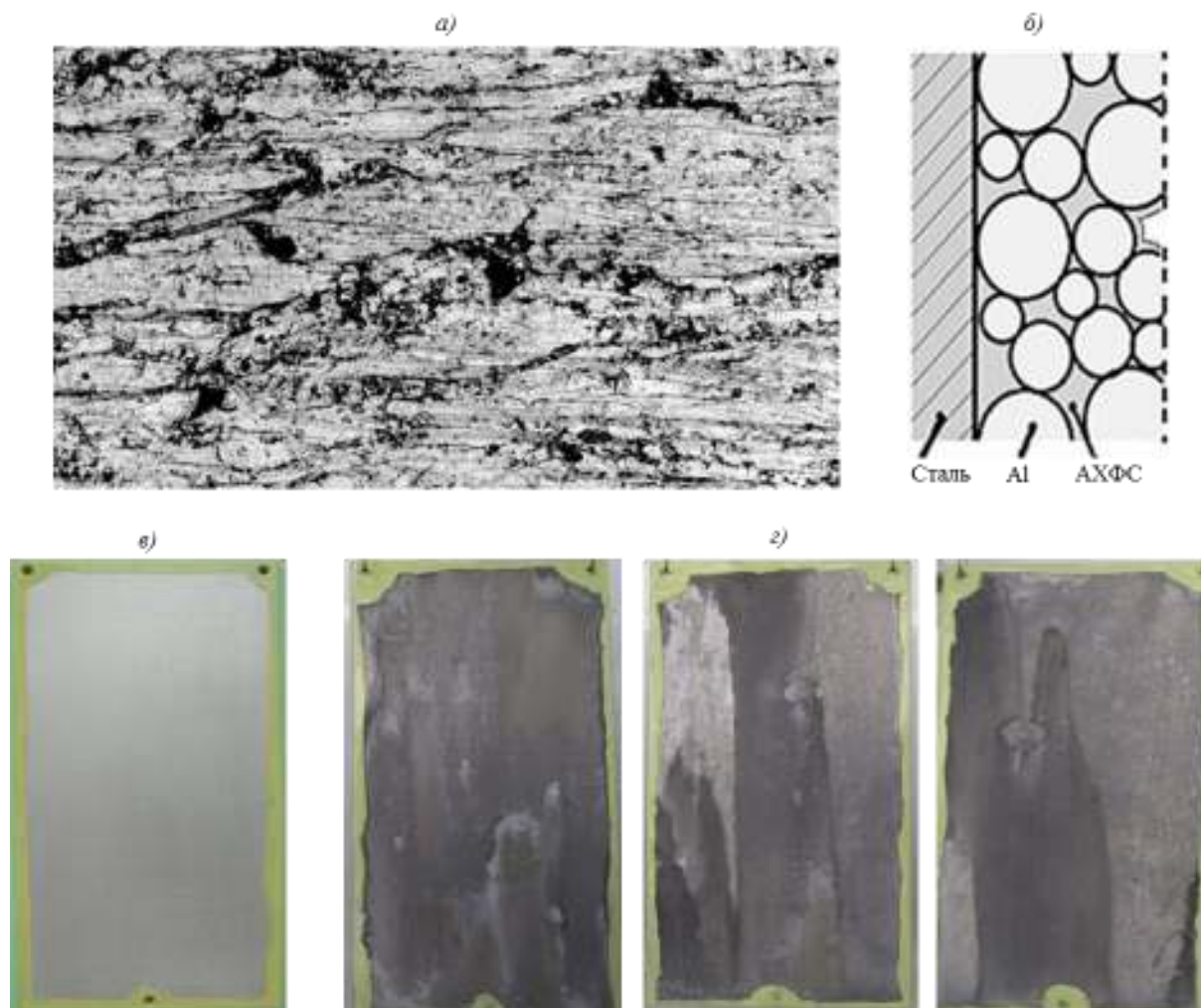


Рис. 5. Внешний вид образцов со шлифованным композиционным покрытием (АХФС – алюмохромфосфатное связующее):

а – изображение поверхности шлифованного композиционного покрытия, полученное на ЛСМ в режиме лазерного сканирования ($\times 1000$); *б* – схематичное изображение строения шлифованного композиционного покрытия; *в* – исходное состояние до испытаний в КСТ; *г* – коррозионные изменения поверхности шлифованного композиционного покрытия после 2450 ч испытаний в КСТ

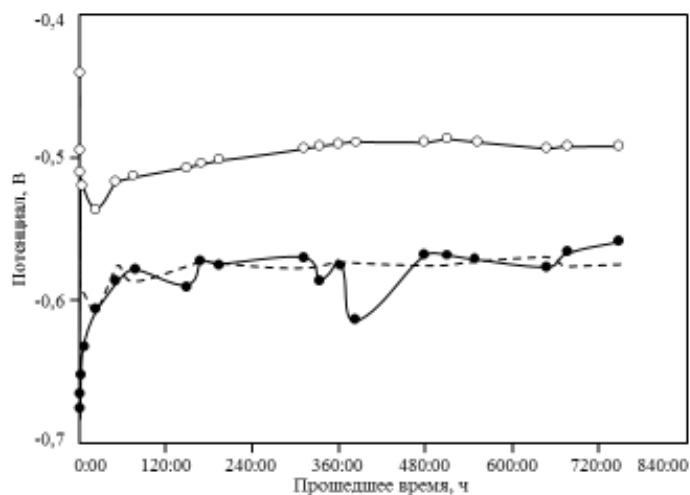


Рис. 6. Изменение во времени потенциала в режиме разомкнутой цепи композиционного покрытия на стали 30ХГСН2МА (- - -) при выдерживании в 3%-ном растворе NaCl с нешлифованным (○) и со шлифованным (●) верхним слоем покрытия

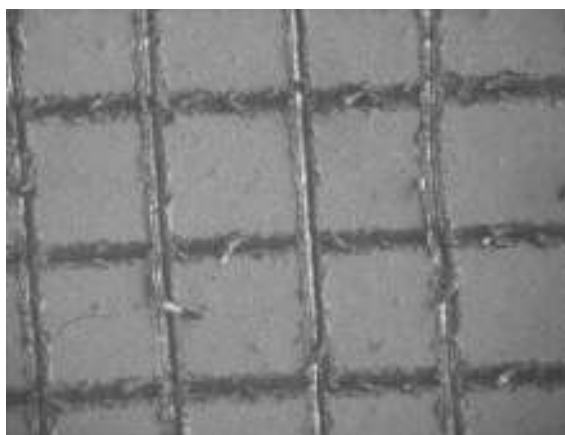


Рис. 7. Микрофотография (×56) композиционного покрытия после испытания на адгезию методом нанесения сетки царапин

Таблица 2

Результаты механических испытаний

Вид покрытия	Многоцикловая усталость		Длительная прочность	
	σ_{-1} , МПа	N , цикл	σ , МПа	$\tau_{разр}$, ч
Шлифование+пескоструйная обработка	550	$>2,5 \cdot 10^7$	824	97–128
Шлифование+пескоструйная обработка+ +композиционное покрытие толщиной 45–60 мкм	550	$>3,25 \cdot 10^7$	824	113–115
Снятие покрытия+повторное нанесение композиционного покрытия	550	$2,16 \cdot 10^7 \div 3,0 \cdot 10^7$	824	95–112

Заключение

Разработанное композиционное покрытие на основе фосфатов и алюминиевого порошка может быть применено для защиты от коррозии деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях и при повышенных температурах до 460°C.

В настоящее время проводятся дальнейшие исследования в целях снижения температуры отверждения композиционного покрытия на углеродистых сталях и нанесения композиционного покрытия на алюминиевые сплавы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
4. 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.
5. Маркова Е.С., Якушева Н.А., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б. Технологические особенности производства мартенситостареющей стали ВКС-180 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №7. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.06.2015).
6. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // Труды ВИАМ : электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.06.2015).
7. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
8. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 3–8.
9. Солнцев С.С. Высокотемпературные композицион-

- ные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 25–33.
10. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969. 536 с.
 11. Inorganic Coating And Bonding Composition. pat. 3248251 US; publ. 26.04.66.
 12. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same. pat. 4564555 US; publ. 14.01.86.
 13. Coating Composition Containing Undissolved Hexavalent Chromium Salt. pat. 4889558 US; publ. 26.12.89.
 14. Coating Compositions Containing Unreacted Hexavalent Chromium, a Method of Applying and an Article. pat. 4975330 US; publ. 04.12.90.
 15. Flake Materials In Coating Compositions: pat. 5066540 US; publ. 19.11.91.
 16. Phosphate Bonding Composition: pat. 5968240 US; publ. 19.10.99.
 17. Environmentally Friendly Coating Compositions, Bonding Solution And Coated Parts: pat. 5652064 US; publ. 29.01.97.
 18. Phosphate Bonded Aluminum Coatings: pat. 6074464 US; publ. 13.01.00.
 19. Способ нанесения защитных покрытий: пат. 1560621 Рос. Федерация; опубл. 30.04.90.
 20. Состав для нанесения защитного покрытия на детали, изготовленные из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 1773078 Рос. Федерация; опубл. 10.11.00.
 21. Способ нанесения защитного покрытия на детали: пат. 2036978 Рос. Федерация; опубл. 09.06.95.
 22. Состав для получения покрытия: пат. 2349681 Рос. Федерация; опубл. 20.03.09.
 23. Состав для получения защитного покрытия на стальных деталях: пат. 2480534 Рос. Федерация; опубл. 27.04.13.
 24. Способ нанесения защитного покрытия на стальные детали: пат. 2510716 Рос. Федерация; опубл. 10.04.14.
 25. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.
 26. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.