

Двтор едр.  
М 44

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР  
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

Аспирант МОДЗЕЛЕВСКИЙ А.А.

Для служебного пользования

Экз. № 00148

**ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ВАКУУМНЫХ  
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ  
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В МОРСКИХ  
УСЛОВИЯХ**

(353 — Химическое сопротивление и защита от коррозии)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

ОДЕССА—1972

Работа выполнена на кафедре физики Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор **Ройх И. Л.**

Кандидат физико-математических наук, доцент **Рафалович Д. М.**

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, зав. отделом коррозии института «Гипромор-нефть» **Ханларова А. Г.** (Баку).

Кандидат технических наук, руководитель сектора ВНИИ комплексных проблем полиграфии **Каган Б. В.** (Москва).

Ведущая организация — Институт металлургии АН ГССР (г. Тбилиси).

Автореферат разослан „\_\_\_\_\_“ \_\_\_\_\_ 197 г.

Защита диссертации состоится „\_\_\_\_\_“ \_\_\_\_\_ 1972 г. на заседании Совета Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просим направлять в Совет института по адресу: г. Одесса-39, ул. Свердлова, 112, Технологический институт имени М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета

(Запорожец Л. А.)

Металлы и их сплавы являются наиболее важными конструкционными материалами. Всюду, где обрабатываются или эксплуатируются металлические изделия, имеет место коррозия металлов.

Для предотвращения быстрого разрушения черных металлов ответственные конструкции изготовляют из специальных сталей и сплавов, что значительно удорожает их стоимость. Защита металлических изделий покрытиями из цветных металлов — более дешевый и распространенный способ борьбы с коррозией. Самый распространенный метод нанесения защитных покрытий — электролитическое осаждение. При значительных достоинствах этот метод имеет ряд существенных недостатков: токсичность электролитов, большое число операций, неравномерность покрытия по толщине, низкую производительность и возникновение хрупкости деталей из высокопрочных сталей вследствие наводороживания.

В последние годы в литературе появился ряд статей о применении покрытий, полученных испарением металлов в вакууме для защиты стали от коррозии. Вакуумные покрытия свободны от многих недостатков, присущих гальваническим покрытиям.

В директивах XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства записано: «... разработать процессы покрытия различных материалов цветными металлами в вакууме и промышленную аппаратуру для этих целей». Однако опубликовано сравнительно мало работ по технологии нанесения и защитным свойствам вакуумных покрытий.

Важной задачей является защита от коррозии изделий, эксплуатируемых в морских условиях.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния технологических режимов и их параметров на адгезию, фи-

зико-химические свойства и коррозионную стойкость вакуумных цинковых, кадмиевых, оловянно-цинковых и оловянно-кадмиевых покрытий.

### 1. Защитные свойства цинковых и кадмиевых покрытий на стали в морских условиях

Цинковые и кадмиевые покрытия являются важнейшими для защиты стали в морских условиях эксплуатации. По литературным данным, величина коррозионных потерь их в различных условиях эксплуатации колеблется от 1—3 г/м<sup>2</sup> год до 10—30 г/м<sup>2</sup> год. В жестких условиях эксплуатации, в присутствии ионов хлора это значение может возрасти еще на один порядок. Катодные гальванические покрытия из меди, свинца, хрома и т. д. хорошо защищают сталь от коррозии только при отсутствии пор. Для получения беспористых покрытий необходимо значительно увеличивать их толщину, что не всегда оправдано и возможно. Поэтому лучшими в этих условиях многие авторы считают анодные покрытия из кадмия. Однако высокая стоимость последних побуждает искать им замену.

Установлено, что тонкий подслоя олова значительно улучшает защитные свойства цинковых и кадмиевых покрытий, предназначенных для эксплуатации в тропиках и морской атмосфере. По мнению многих авторов, особенно перспективными являются покрытия из оловянно-содержащих сплавов (олово-цинк, олово-кадмий, олово-никель) или двухслойные покрытия из тех же металлов.

В литературе указывается, что вакуумные цинковые и кадмиевые покрытия по своим защитным свойствам не уступают, а во многих случаях и превосходят гальванические покрытия равной толщины. Основными параметрами, определяющими свойства покрытий (адгезию, физико-химические свойства, коррозионную стойкость) являются: режим обработки поверхности перед нанесением покрытия, температура и скорость конденсации, давление остаточных газов. Температура конденсации определяет механизм образования и структуру покрытий. От предварительной обработки поверхности и температуры конденсации зависит адгезия покрытий к основе. Давление остаточных газов определяет плотность и структуру покрытий. Коррозионная стойкость покрытий зависит от перечисленных свойств и природы металлов покрытия и основы.

Выбор оптимальных параметров режимов нанесения покрытий является важной технологической задачей.

### 2. Описание экспериментальной установки

Для выполнения экспериментальных работ была собрана вакуумная установка объемом 80 литров, рассчитанная для работы при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  —  $5 \cdot 10^{-5}$  тор. В конструкции установки предусмотрены: 1) система нанесения двухсторонних покрытий на плоские образцы для коррозионных испытаний; 2) система для нанесения покрытий на болты; 3) термоградиентная и термостатированная подложки; 4) устройство для определения скорости осаждения вакуумных покрытий; 5) система обработки образцов тлеющим разрядом с напряжением от 1 до 10 кв; 6) система контроля и поддержания необходимых температурных режимов в камере.

Конструкция термоградиентной подложки предусматривает возможность получения градиентного теплового поля в интервале температур от 30° С до 250° С при осаждении исследуемого металла. При помощи термостатированной подложки можно поддерживать постоянную температуру по всей поверхности конденсации вне зависимости от интенсивности процесса с точностью до 5° С.

Для определения интенсивности процессов испарения металлов в вакууме в диапазоне значений от 0,3 до 200 мкм/мин нами предложено, сконструировано и испытано устройство, действие которого основано на том, что для каждого значения интенсивности паров металла существует своя критическая температура подложки, выше которой не происходит конденсация паров данного металла на данную подложку. Определив однажды значения этих критических температур для различных значений интенсивности, можно затем по ним судить об интенсивности процесса испарения в камере.

Для получения равномерных покрытий на болтах предусмотрена конструкция захватов с минимальной площадью касания, позволяющая перемещать образец одновременно в двух плоскостях, что создавало возможность всем точкам поверхности болтов быть равнодоступными парам металла.

Конструкция установки предусматривала возможность предварительной обработки образцов перед нанесением покрытия с целью очистки их поверхности от углеводородов и жировых загрязнений при помощи тлеющего разряда. Испа-

рение цинка, кадмия, олова производилось термическим методом.

### 3. Методы получения и измерения адгезии вакуумных покрытий

Адгезия покрытий к основе является важнейшим свойством, определяющим в значительной мере остальные качества покрытий. Нами исследовалась зависимость адгезии покрытий от температуры подложки. Для количественного измерения адгезии покрытие наносилось на грибовидные образцы из исследуемой марки стали при фиксированной температуре. Затем к этому образцу припаивался при помощи сплава Розе или приклеивался эпоксидной смолой ЭД-6 такой же грибовидный стальной образец. После пайки образцы обтачивались на токарном станке до рабочего размера с целью снятия краевых напряжений, возникающих при пайке. Спаянные образцы помещались в захваты разрывной машины, снабженные двойным шарнирным устройством, не допускающим перекоса образцов при разрыве и тем самым исключающим появление ошибок, связанных с возникновением тангенциальных напряжений. Для каждого режима нанесения исследовалось не менее 5 образцов, погрешность измерения не превышала 10%. Было установлено, что прочность на разрыв сплава Розе равна  $380 \text{ кг/см}^2$ , а его сцепление со сталью превышает это значение.

Перед нанесением покрытий образцы проходили пескоструйную обработку.

Исследовалась зависимость адгезии от температуры конденсации для следующих видов покрытий:

1. Однослойных цинковых и кадмиевых покрытий толщиной 20 мкм, полученных после высокотемпературного прогрева стали до температуры  $500^\circ \text{C}$ .

2. Двухслойных покрытий олово-цинк, олово-кадмий, полученных последовательным осаждением слоя олова толщиной 1 мкм, а кадмия и цинка толщиной 20 мкм. Температура конденсации олова была равна  $200^\circ \text{C}$ .

3. Однослойных оловянных покрытий толщиной 15 мкм.

4. Однослойных кадмиевых покрытий толщиной 20 мкм, полученных на стали, обработанной тлеющим разрядом.

5. Гальванических цинковых и кадмиевых покрытий, полученных из сернокислых и цианистых электролитов толщиной 20 мкм.

Установлено, что с ростом температуры конденсации цинка, кадмия и олова, прочность их сцепления с основой возрастает и достигает максимального значения при температурах конденсации кадмия  $180^\circ \text{C}$ , цинка  $210\text{--}220^\circ \text{C}$  и олова  $230^\circ \text{C}$ , при этих температурах прочность сцепления однослойных вакуумных покрытий составляет  $160\text{--}180 \text{ кг/см}^2$ , такие же значения получаются для гальванических покрытий.

Прочность сцепления покрытий, полученных на поверхности, очищенной тлеющим разрядом, зависит от напряжения разряда, времени обработки и давления остаточных газов. Наилучшее сцепление было получено при напряжении между электродами 6 кв, времени обработки 6—7 минут и давлении остаточных газов  $5 \cdot 10^{-3}$  тор. Образцы при этом служили катодом разряда. Величина адгезии кадмиевого покрытия к стали У8А составляла  $160 \text{ кг/см}^2$ .

Значительно лучшее сцепление покрытия с основой оказалось у двухслойных покрытий. При температуре конденсации олова  $200^\circ \text{C}$ , кадмия  $180^\circ \text{C}$  и цинка  $210\text{--}220^\circ \text{C}$  прочность сцепления составляла для оловянно-кадмиевых покрытий  $290 \text{ кг/см}^2$ , для оловянно-цинковых покрытий  $310 \text{ кг/см}^2$ .

Увеличение прочности сцепления двухслойных покрытий можно объяснить тем, что при температуре  $200^\circ \text{C}$  конденсация олова происходит по механизму пар—жидкость, при этом поверхность стали очищается оловом, находящимся в жидком состоянии, от загрязнений и тонких окисных слоев. При последующем нанесении цинка и кадмия происходит диффузия этих металлов через слой олова к очищенной поверхности стали, что приводит к более прочному сцеплению этих металлов со сталью.

### 4. Влияние условий получения на некоторые свойства вакуумных покрытий

Антикоррозионные покрытия должны обладать малой пористостью и высокой плотностью. При нанесении вакуумных покрытий плотность зависит от наличия в конденсатах газовых включений, окислов и структурных дефектов. Нами изучалась зависимость плотности вакуумных конденсатов цинка и кадмия от температуры подложки, скорости конденсации и давления остаточных газов. Плотность определялась гидростатическим взвешиванием образцов в четыреххлористом углероде. Погрешность измерения составляла  $0,01 \text{ г/см}^3$ . Уста-

новлено, что с увеличением температуры и скорости конденсации и уменьшением давления остаточных газов плотность вакуумных конденсатов цинка и кадмия несколько возрастает. Однако даже при высоком давлении остаточных газов ( $1 \cdot 10^{-2}$  тор) плотность конденсатов кадмия на 2,5%, а цинковых на 1,5% меньше плотности литых образцов. Это свидетельствует о том, что вакуумные конденсаты цинка и кадмия содержат сравнительно мало газовых включений. Однако, как показали электронографические исследования, конденсаты, полученные при низком вакууме ( $1 \cdot 10^{-2}$  тор), содержат окислы.

С целью выяснения влияния условий получения на структуру и микротвердость вакуумных конденсатов цинка и кадмия, на термостатированной подложке при различных давлениях остаточных газов были получены конденсаты цинка и кадмия. Скорость конденсации была 60 мкм/мин, температура конденсации кадмия составляла  $170^\circ\text{C}$ , цинка  $200^\circ\text{C}$ . Рентгенографическим и металлографическим методами определялась зависимость размеров зерен конденсатов от давления остаточных газов. Установлено, что при уменьшении давления от  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  тор происходит вначале уменьшение размеров кристаллов, достигающих минимального значения при  $1 \cdot 10^{-3}$  тор, затем с  $5 \cdot 10^{-4}$  тор наблюдается увеличение зерен цинковых и кадмиевых конденсатов с одновременным появлением разноразмерности. При давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  тор средние размеры зерна для цинковых конденсатов равны 20 мкм, а для кадмиевых — 15 мкм.

Такая зависимость размеров зерна от давления связана, по-видимому, с тем, что при высоких давлениях остаточных газов мало число центров конденсации вследствие загрязнения подложки значительным количеством адсорбированных газов. С уменьшением давления число центров кристаллизации возрастает, размеры зерен соответственно уменьшаются. Появление разноразмерной структуры при давлениях  $5 \cdot 10^{-4}$  тор и ниже свидетельствует о процессах рекристаллизации, происходящих в покрытиях вследствие уменьшения количества окислов и газовых загрязнений по границам зерен. Следует отметить, что температура конденсации значительно превышает температуру рекристаллизации литых образцов указанных металлов.

Микротвердость вакуумных конденсатов измерялась на приборе ПМТ-3. Установлено, что максимальное значение

микротвердости для обоих металлов наблюдается при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  тор, при котором размер зерна минимален.

Так как лучшими с точки зрения адгезионных свойств являются покрытия, полученные при достаточно высоких температурах конденсации порядка  $200^\circ\text{C}$ , представляет интерес выяснение зависимости коэффициентов конденсации этих металлов от температуры подложки. Указанная зависимость снималась на термоградиентной подложке. Коэффициент конденсации принимался равным отношению массы металла, осевшего на единице площади подложки, находящейся при исследуемой температуре, к массе металла, осевшего на единице площади подложки, находящейся при температуре не более  $35^\circ\text{C}$  в охлаждаемой части подложки. Установлено, что при скорости конденсации 80 мкм/мин и более можно пренебречь реиспарением покрытий при температуре конденсации цинка  $210\text{--}220^\circ\text{C}$ , а кадмия  $180^\circ\text{C}$ .

#### 5. Равномерность вакуумных покрытий по толщине

Для прямоугольного испарителя и молекулярного режима испарения металлов произведен расчет распределения покрытия по толщине на движущейся стальной полосе в направлении, перпендикулярном скорости ее движения. Предложена методика экспериментального исследования распределения по толщине на движущейся полосе при помощи измерения толщины покрытия на неподвижной подложке, площадь которой значительно превышает размеры испарителя.

Указанная методика позволяет определить опытным путем распределение покрытия по толщине для любой системы испарителей произвольной формы.

Установлено, что при скорости конденсации до 60 мкм/мин и давлении остаточных газов  $1 \cdot 10^{-4}$  тор экспериментально найденное распределение покрытий по толщине приблизительно совпадает с выведенным теоретически для молекулярного режима.

Металлографическим методом изучалось распределение по толщине вакуумных и гальванических покрытий на болтах М8. Установлено, что вакуумные покрытия, нанесенные на вращающиеся образцы, обладают значительно большей равномерностью, чем покрытия, полученные из серноокислых и цианистых электролитов. Исследование указанных покрытий толщиной 6 и 10 мкм на болтах М8 из стали ЭП-311, прове-

денные в течение трех месяцев погружением в морскую воду, показали, что коррозионная стойкость вакуумных покрытий выше, чем гальванических покрытий равной толщины.

### 6. Коррозионная стойкость вакуумных цинковых, оловянно-цинковых, кадмиевых и оловянно-кадмиевых покрытий на стали в морских условиях

Проведены исследования стационарных потенциалов и сняты поляризационные кривые вакуумных покрытий в 3%-растворе хлористого натрия. Измерение стационарных потенциалов проводилось рН-метром Р-340 в течение 24 часов. Поляризационные кривые снимались на электронном потенциостате П5728 потенциодинамическим методом от стационарного потенциала. Исследовались литые образцы цинка и кадмия, а также образцы высокопрочной стали У8А с соответствующими покрытиями. Толщина подслоя олова в двухслойных покрытиях не превышала 1 мкм. Толщина кадмиевого и цинкового покрытия была от 5 до 30 мкм.

При исследовании стационарных потенциалов установлено, что на всех видах покрытий в первые 30 минут происходит разоблагораживание потенциалов покрытия, а затем устанавливаются стабильные во времени значения, на 10—30 мВ более отрицательные, чем на литых образцах. Исключение составляют оловянно-кадмиевые покрытия, на которых в первые 30 минут происходит облагораживание потенциала, причем на тонких покрытиях эффект сильнее. Это связано, по-видимому, с наличием на поверхности покрытия малых количеств олова, протифундировавшего между кристаллами кадмия. Металлографические исследования на продольных шлифах подтвердили это.

Ход поляризационных кривых свидетельствует о том, что на всех исследованных покрытиях анодный процесс на цинке и кадмии в 3% растворе хлористого натрия происходит практически беспрепятственно и коррозионный процесс протекает с катодным контролем. Потенциодинамические кривые, снятые на указанных покрытиях после ускоренных испытаний в камере тепла и влаги и натуральных испытаний в приморской атмосфере, показывают наличие значительной анодной поляризации, причем, большая поляризация наблюдается на образцах, прошедших натурные испытания.

Подслой олова также увеличивает анодную поляризацию

как кадмиевых, так и цинковых покрытий, прошедших коррозионные испытания. Это свидетельствует о том, что продукты коррозии, образующиеся на указанных покрытиях, обладают защитными свойствами.

Проводились следующие ускоренные испытания покрытий:

- 1) в камере солевого тумана (90 суток). Распыление раствора каждый час в течение 10 минут;
- 2) в 3% растворе хлористого натрия (30 суток);
- 3) в атмосфере 0,1% сернистого газа и 100% влажности (30 суток);
- 4) в камере тепла и влаги при  $50 \pm 2^\circ \text{C}$  и относительной влажности 100% (60 суток).

Исследовались все четыре вида покрытий в интервале толщин от 5 до 30 мкм. О защитных свойствах покрытий судили по изменению внешнего вида и потере веса после стравливания продуктов коррозии.

Результаты испытаний покрытий в камере солевого тумана представлены в таблице 1.

Приведенные в таблице данные показывают, что покрытия толщиной 7 мкм в камере солевого тумана не защищают сталь от коррозии продолжительное время. С увеличением толщины покрытий скорость коррозии уменьшается.

Таблица 1  
Зависимость коррозионных потерь вакуумных покрытий от толщины в камере солевого тумана (продолжительность испытаний 90 суток)

Вид покрытия	Потери в г/м <sup>2</sup> сутки для толщин в мкм				
	7	15	20	25	30
Цинковое	Коррозия железа через 27 суток	0,37	0,33	0,30	0,30
Оловянно-цинковое	»	0,33	0,30	0,27	0,24
Кадмиевое	Коррозия железа через 35 суток	0,30	0,29	0,24	0,20
Оловянно-кадмиевое	»	0,22	0,21	0,16	0,14

Результаты испытаний в камере тепла и влаги представлены в табл. 2.

Приведенные в таблице данные показывают, что в условиях, имитирующих тропические, двухслойные оловянно-цин-

Таблица 2  
Средние скорости коррозии вакуумных покрытий  
в камере тепла и влаги  
(продолжительность испытаний 60 суток).

Вид покрытия	Толщина мкм	Потери г/м <sup>2</sup> сутки	Толщина мкм	Потери г/м <sup>2</sup> сутки
Цинковое	15	0,51	25	0,47
Оловянно-цинковое	15	0,33	25	0,33
Кадмиевое	15	0,35	25	0,30
Оловянно-кадмиевое	15	0,33	25	0,20

ковые и оловянно-кадмиевые покрытия имеют хорошие защитные свойства уже при толщине 15 мкм, при этом однослойные кадмиевые покрытия могут быть заменены оловянно-цинковыми той же толщины. Такая замена экономически целесообразна.

Испытания в 3% растворе хлористого натрия показали, что целесообразно использовать для защиты стали в морской воде кадмиевые и оловянно-кадмиевые покрытия, поскольку их коррозионные потери примерно в 2,5—3 раза меньше, чем у цинковых и оловянно-цинковых покрытий той же толщины. При этом подслои олова примерно на 10% снижает скорость коррозии кадмия.

При испытаниях образцов в атмосфере, имитирующей промышленную, установлено, что подслои олова не влияют на скорость коррозии цинковых покрытий.

Натурные испытания проводились:

1) на коррозионной станции института металлургии АН ГССР в городе Батуми. Образцы испытывались как на атмосферных стендах, так и в морской воде;

2) на коррозионной станции Севастопольского гидрофизического института АН УССР в Качивели в жалюзийных будках на берегу моря;

3) на научно-исследовательском экспедиционном судне «Изумруд», которое в течение 8 месяцев находилось в плавании. На протяжении этого срока судно находилось в тропиках в течение 131 дня, в Индийском и Атлантическом океанах 162 дня, в Средиземном море 21 день, кроме того, два месяца судно стояло в Севастопольской бухте. Во время плавания образцы каждые две недели на сутки помещались в забортную воду. На всех исследованных образцах коррозия покрытий была равномерной, питтинга и местных поражений не наблюдалось.

Результаты испытаний на судне «Изумруд» представлены в табл. 3.

Таблица 3  
Средние скорости коррозии образцов, испытанных на экспедиционном судне «Изумруд»  
(продолжительность испытаний 8 месяцев).

Вид покрытия	Толщина покрытия	Коррозионные потери в г/м <sup>2</sup> сутки	Глубина коррозии мкм/год
Цинковое вакуумное	30	0,11	5,54
Оловянно-цинковое вакуумное	16	0,09	3,97
Кадмиевое вакуумное	30	0,07	2,95
Оловянно-кадмиевое вакуумное	21	0,05	2,12
Цинковое гальваническое	25	0,13	6,71
Кадмиевое гальваническое	25	0,09	3,95

Результаты годовых испытаний двухслойных покрытий в Качивели представлены в табл. 4.

Таблица 4  
Средние скорости коррозии вакуумных покрытий  
в атмосферных условиях на берегу моря в жалюзийных будках  
(Качивели, продолжительность испытаний 12 месяцев).

Вид покрытия	Толщина в мкм	Потери в г/м <sup>2</sup> сутки			
		3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев
Оловянно-цинковое	20	0,11	0,07	0,06	0,05
Оловянно-кадмиевое	20	0,08	0,045	0,035	0,025

Из данных, приведенных в табл. 3 и 4, следует, что в морской атмосфере при большом количестве ионов хлора наибольшей стойкостью обладают оловянно-кадмиевые покрытия, несколько худшие коррозионные свойства у кадмиевых однослойных покрытий.

Подслои олова уменьшают величину потерь цинковых покрытий и в условиях тропиков потери оловянно-цинковых покрытий равны потерям кадмиевых гальванических покрытий. Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что в приморской

атмосфере на двухслойных покрытиях образуются защитные слои, значительно снижающие скорость коррозии. Электронографическим методом установлено, что продукты коррозии состоят из окиси, гидроокиси и карбонатов соответствующих металлов.

Испытания образцов в Батуми при погружении в морскую воду показали, что наименьшие потери у оловянно-кадмиевых покрытий, несколько большие у вакуумных кадмиевых и примерно в 1,4 раза больше у кадмиевых гальванических покрытий равной толщины. Таким образом, в морской воде наилучшими являются оловянно-кадмиевые вакуумные покрытия. Однако при эксплуатации в атмосферных условиях их можно заменить оловянно-цинковыми покрытиями.

### 7. Некоторые вопросы экономики вакуумной металлизации

На основании расчетов, проведенных в Рижском СКБ ВП и ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, была рассчитана себестоимость вакуумного цинкования для установки производительностью 150 тысяч тонн в год автомобильного виста толщиной 0,8 мм. Толщина покрытия была принята равной 20 мкм, а скорость конденсации — 20 мкм/мин. Стоимость покрытия 1 м<sup>2</sup> стальной полосы составит 0,35 руб. Эта цифра меньше, чем приводимые в литературе данные о стоимости гальванических покрытий.

На основании исследований, проведенных нами совместно с организацией п/я В-2190, построены и внедряются установки для нанесения вакуумных оловянно-кадмиевых покрытий на детали из высокопрочных сталей. Ожидаемый экономический эффект от внедрения этих установок составляет 200 тыс. рублей.

### ВЫВОДЫ

1. Собрана экспериментальная установка с натекателем и разработаны конструкции термостатированной и термоградиентной подложек, при помощи которых изучалось влияние температуры, скорости конденсации и давления остаточных газов на свойства вакуумных покрытий.

2. Разработана и опробована оригинальная конструкция прибора для измерения интенсивности потока паров металлов в широком диапазоне значений. Установлено, что прибор на-

дежно работает в интервале интенсивности потока паров металла от 0,3 мкм/мин до 200 мкм/мин.

3. Разработаны и опробованы приспособления для нанесения вакуумных покрытий с хорошей равномерностью по толщине на болты и плоские образцы из высокопрочных сталей.

4. Сконструировано устройство для количественного измерения прочности сцепления вакуумных покрытий со стальной основой.

5. Исследовано влияние температуры конденсации на прочность сцепления цинковых, кадмиевых, оловянных, оловянно-цинковых, оловянно-кадмиевых покрытий со сталью. Установлено, что с ростом температуры прочность сцепления покрытий с основой возрастает. Адгезия двухслойных оловянно-кадмиевых и оловянно-цинковых покрытий к стали лучше, чем однослойных цинковых и кадмиевых покрытий.

6. Исследовано влияние давления остаточных газов и скорости конденсации на плотность, микротвердость и структуру вакуумных цинковых, кадмиевых, оловянно-цинковых и оловянно-кадмиевых покрытий. Установлено, что плотности вакуумных покрытий незначительно отличаются от плотности литых образцов цинка и кадмия. Наибольшее значение микротвердости и наименьший размер зерна зарегистрирован у конденсатов, полученных при давлении остаточных газов  $1 \cdot 10^{-3}$  тор.

7. Разработан режим обработки стали тлеющим разрядом перед нанесением покрытия, обеспечивающий прочное сцепление вакуумных покрытий со сталью.

8. Разработан метод расчета распределения вакуумного покрытия по толщине на движущейся полосе по данным, полученным при изучении распределения покрытия по толщине на неподвижной подложке. Установлено, что при скорости конденсации кадмия до 60 мкм/мин. можно пользоваться для вычислений распределения покрытий по толщине формулами, справедливыми для молекулярного режима испарения.

9. Исследовано распределение по толщине вакуумных и гальванических кадмиевых покрытий на болтах М8. Установлено, что вакуумный метод нанесения обеспечивает значительно большую равномерность покрытий на деталях с резьбой, чем гальванический.

10. Проведены натурные и ускоренные коррозионные испытания вакуумных цинковых, оловянно-цинковых, кадмиевых и оловянно-кадмиевых покрытий, имеющих толщины 5—

30 мкм. Установлено, что как при ускоренных, так и в натуральных испытаниях в морском климате и морской воде наилучшими защитными свойствами обладают оловянно-кадмиевые покрытия, несколько большая величина потерь у однослойных кадмиевых и двухслойных оловянно-цинковых покрытий, наибольшие потери у однослойных цинковых покрытий. Коррозионная стойкость вакуумных покрытий на 15—20% лучше, чем гальванических покрытий той же толщины.

11. При ускоренных коррозионных испытаниях в растворе 3% хлористого натрия наименьшие коррозионные потери были у оловянно-кадмиевых покрытий, большие на 10—20% у кадмиевых покрытий, большие в 2,4 раза у оловянно-цинковых покрытий, большие в 2,9 раз у цинковых вакуумных покрытий.

Свойства образующихся на кадмиевом покрытии продуктов коррозии зависят от толщины покрытия. При толщине покрытия 5 мкм продукты коррозии легко отделяются от покрытия, при толщине 15 мкм и более они хорошо сцеплены с покрытием.

12. При испытаниях в камере солевого тумана наилучшими защитными свойствами обладают оловянно-кадмиевые и кадмиевые покрытия, несколько большая величина коррозионных потерь у цинковых и оловянно-цинковых покрытий.

13. При испытаниях в морской воде оловянно-кадмиевые покрытия на болтах толщиной 6 мкм и 10 мкм обладают лучшими защитными свойствами, чем гальванические кадмиевые покрытия той же толщины.

14. Потенциодинамические исследования показали, что продукты коррозии, образующиеся на исследованных вакуумных покрытиях при экспонировании в морской субтропической атмосфере и влажной камере, обладают хорошими защитными свойствами. Большая анодная поляризация у покрытий, экспонированных в морской субтропической атмосфере. Подслой олова увеличивает анодную поляризацию цинковых и кадмиевых покрытий, прошедших коррозионные испытания в морских условиях.

15. Произведен экономический расчет себестоимости вакуумных покрытий; установлено, что себестоимость нанесения вакуумных покрытий на установках высокой производительности меньше, чем себестоимость гальванических покрытий.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие практические рекомендации:

1) Для получения надежного сцепления вакуумного цин-

кового или кадмиевого покрытия со сталью можно рекомендовать три следующих технологических режима подготовки стали перед нанесением покрытия:

а) предварительный высокотемпературный прогрев стали до температуры 500° С в вакууме не менее  $1 \cdot 10^{-3}$  тор;

б) нанесение на сталь подслоя олова толщиной не более 1 мкм при температуре осаждения 180—200° С;

в) обработка поверхности стали в тлеющем разряде при давлении остаточных газов  $5 \cdot 10^{-3}$  тор, напряжении 6 кв и времени обработки 6 минут.

Предпочтительным, по нашему мнению, является режим «б», поскольку он дает максимальную прочность сцепления покрытия с основой, и покрытия, полученные по этому режиму, обладают лучшими защитными свойствами в большинстве сред.

2) Для получения равномерных покрытий на деталях сложной конфигурации следует применять вращение образцов в нескольких плоскостях.

3) При нанесении цинковых и кадмиевых вакуумных покрытий давление остаточных газов следует поддерживать в интервале  $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  тор. Дальнейшее улучшение вакуума экономически нецелесообразно и не улучшает свойств покрытий.

4) При нанесении цинковых вакуумных покрытий температура конденсации должна быть равна 210° С, а при нанесении кадмиевых покрытий 180° С, поскольку при этих температурах получается максимальное сцепление покрытий с основой и наилучший декоративный вид покрытий. Дальнейшее увеличение температуры конденсации влечет за собой значительное реиспарение металлов, что снижает экономичность и производительность процесса.

5) На основании исследований, проведенных нами совместно с организацией п/я В-2190, построены и внедряются установки для нанесения вакуумных оловянно-кадмиевых покрытий на детали.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения этих установок составляет 200 тыс. рублей.



**Основное содержание диссертационной работы  
докладывалось автором:**

1. На Всесоюзном совещании по морской коррозии «Негреевские чтения» в 1971 г., г. Баку.

2. В институте металлургии АН ГССР в 1972 г., г. Тбилиси.

3. На XXI и XXII научных конференциях ОТИ им. М. В. Ломоносова.

**Материалы диссертации содержатся в следующих работах:**

1. Ройх И. Л., Токаев Ю. Н., Оринова И. А., Рафалович Д. М., Модзелевский А. А., Пустотина С. Р., Будюк Л. Ф. «Вакуумное кадмирование высокопрочных сталей». Производственно-технический опыт № 3, стр. 21, 1971.

2. Ройх И. Л., Рафалович Д. М., Модзелевский А. А., Генгринович В. А., Теплюк Э. Б. «Применение тлеющего разряда для очистки стали перед нанесением защитных вакуумных покрытий». «Электронная обработка материалов» № 1, стр. 59, 1972.

3. Ройх И. Л., Модзелевский А. А., Хунцария Э. М., Рафалович Д. М. «Защитные свойства вакуумных кадмиевых покрытий на болтах из высокопрочных сталей в морских условиях». Тезисы докладов научно-технического совещания по защите от коррозии гидротехнических морских и речных сооружений (Вторые Негреевские чтения), стр. 111, г. Баку, 1971.

4. Ройх И. Л., Рафалович Д. М., Модзелевский А. А., Хунцария Э. М., Снитковская Л. М., Тихоненко Е. П. «Влияние температуры и давления остаточных газов на свойства вакуумных конденсаторов», Груз. НИИ НТИ, серия «Металлургия» № 9, 1972.

5. Ройх И. Л., Рафалович Д. М., Модзелевский А. А., Снитковская Л. М., Хунцария Э. М. «Нанесение двухслойных вакуумных оловянно-цинковых и оловянно-кадмиевых покрытий на сталь». Вопросы металловедения и коррозии металлов. Ин-т металлургии АН ГССР, т. 3, стр. 154, 1972.

6. Ройх И. Л., Рафалович Д. М., Модзелевский А. А. «Устройство для определения интенсивности паров металлов в вакууме». Авторское свидетельство по заявке № 1419999/26-25 от 28 апреля 1970 г.

