

В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук;

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## **МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ, ГАЛЬВАНИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ С АЛЮМИНИЕМ И АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВОМ**

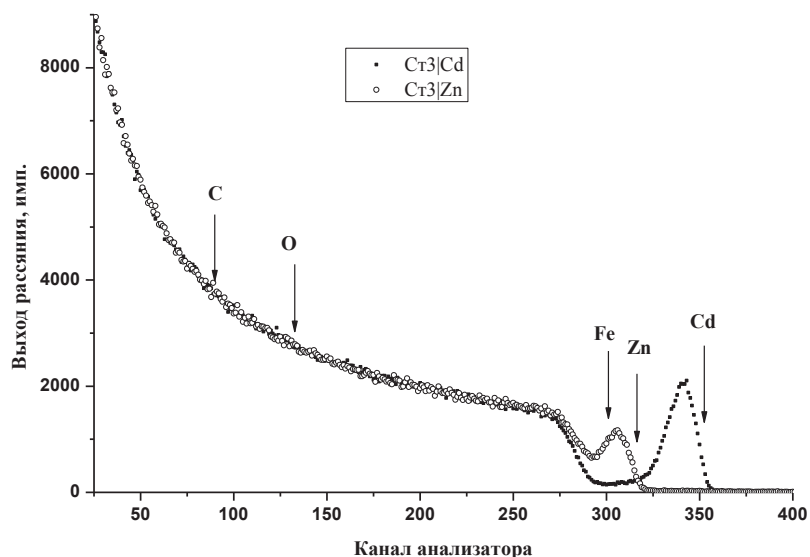
Алюминий и его сплавы в контакте со сталями могут подвергаться интенсивной коррозии. В частности это имеет место при фиксации конструкций на основе алюминия с помощью стального крепежа. Одним из методов защиты алюминия и его сплавов от контактной коррозии является нанесение на стальные детали металлических покрытий, гальванически совместимых с алюминием. Наиболее подходящими являются покрытия из кадмия и цинка, которые во многих условиях имеет близкие с алюминием электродные потенциалы. Гальванические методы осаждения таких покрытий представляют серьезную экологическую опасность, особенно в случае кадмия. В этой связи целесообразно исследовать возможности применения альтернативных гальваническому вакуумных методов формирования покрытий.

Проведены исследования устойчивости к контактной коррозии алюминия марки А7 и сплава Д16 с образцами углеродистой стали Ст3 и нержавеющей стали 12Х18Н9Т, на поверхность которых осаждены кадмий и цинк. Причем осаждение металлов осуществлено двумя методами: гальваническим и вакуумным. Электрохимическое осаждение кадмия проведено из аммикатного раствора, содержащего  $\text{CdSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; осаждение цинка – из щелочного раствора, включающего  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NaOH}$  и блескообразователь; полученные покрытия подвергались пассивации в растворе, содержащем  $\text{Cr(III)}$ . Предварительно подложки подвергались механическому полированию и многостадийным процессам химического обезжиривания и травления. Сформированы гальванические покрытия толщиной 12 мкм. Вакуумное осаждение металлов проведено методом ионного ассистирования (IBAD – ion beam assisted deposition) в режиме, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки ускоренными напряжением  $U = 5$  кВ ионами того же металла осуществляются из нейтральной фракции пара и ионизированной плазмы вакуумного дугового разряда. Подложки подвергались лишь механическому полированию и обезжириванию в этаноле.

Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии и

электронно-зондового микроанализа (микроскоп JSM-5610 LV JEOL и энергодисперсионный анализатор EDX JED-2201 JEOL;  $E = 20$  кэВ), и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}$  (ускоритель AN-2500 High Voltage Engineering Europe;  $E_0 = 1,2$  МэВ).

Анализ слоев, получаемых ионно-ассистированным осаждением кадмия и цинка, методами электронно-зондового микроанализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (рис. 1) показывает, что в их состав входят атомы осаждаемого металла, материала подложки, а также примесей кислорода и углерода. По данным, полученным при обработке спектров резерфордского обратного рассеяния, толщина слоев составляет  $\sim 30\text{--}100$  нм; интегральное содержание атомов осаждаемых металлов на поверхности составляет  $\sim 10^{16}\text{--}10^{17}$  см $^{-2}$ .



**Рисунок 1 - Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов  $^4\text{He}$  от поверхности стали Ст3 со слоями, сформированными ионно-ассистированным осаждением Zn и Cd**

Электрохимическая диагностика скорости контактной коррозии исследуемых образцов проводилась методом поляризационных кривых в 3%-м растворе NaCl.

Значения стационарного потенциала алюминия в этом растворе варьировались от  $-800$  до  $-680$  мВ, сплава Д16 – от  $-690$  до  $-610$  мВ. Для образцов Ст3 стационарный потенциал варьировался от  $-470$  до  $-420$  мВ, а для стали 12Х18Н9Т – от  $-200$  до  $-20$  мВ. Образцы алюминия и сплава Д16 в контакте со сталями являются анодами. Предельные значения токов контактной коррозии, определенные по точкам пересечения анодных кривых поляризации алюминия и сплава Д16 с катодными кривыми сталей, составили примерно  $2 \cdot 10^{-2}$  мА/см $^2$ .

Измеренные потенциалы и плотности тока контактной коррозии образцов с покрытиями приведены в таблице. Значения стационарного потенциала сталей с цинковыми покрытиями, сформированными обоими методами, близки к  $-970$  мВ. В контакте с алюминием и сплавом Д16 эти образцы являлись анодами и определенные из поляризационных кривых плотности токов коррозии  $\sim(1-2) \cdot 10^{-2}$  мА/см<sup>2</sup> характеризуют токи коррозии цинка, а не алюминия.

**Таблица - Потенциалы и плотности тока контактной коррозии исследуемых образцов**

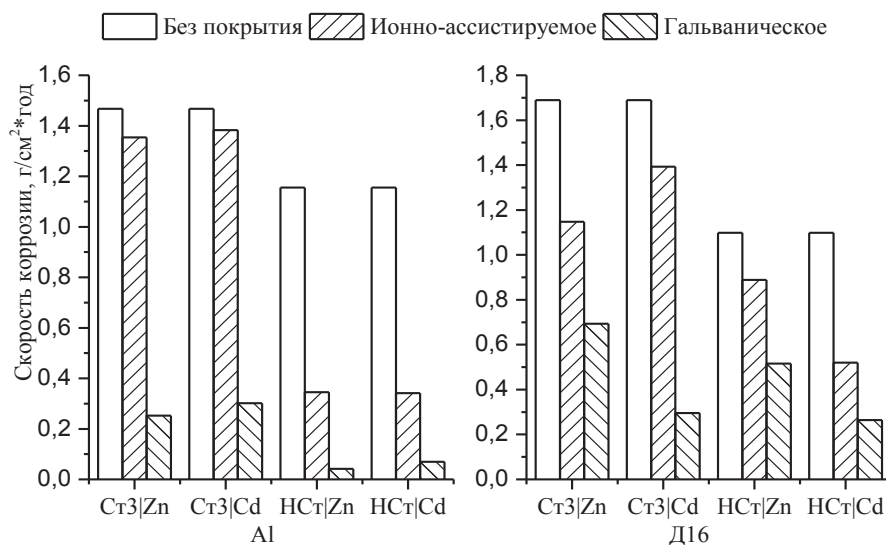
Образец стали с покрытием	Алюминий А7		Сплав Д16	
	$E_{кор}$ , мВ	$i_{кор}$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , мВ	$i_{кор}$ , мА/см <sup>2</sup>
Ст3 Zn <sub>вак</sub>	-980	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-977	$2,3 \cdot 10^{-2}$
12X18H9T Zn <sub>вак</sub>	-968	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-962	$2,2 \cdot 10^{-2}$
С3 Cd <sub>вак</sub>	-682	$3,7 \cdot 10^{-3}$	-674	$6,7 \cdot 10^{-3}$
12X18H9T Cd <sub>вак</sub>	-768	$3,9 \cdot 10^{-3}$	-760	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ст3 Zn <sub>гальв</sub>	-979	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-976	$2,3 \cdot 10^{-2}$
12X18H9T Zn <sub>гальв</sub>	-966	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-958	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Ст3 Cd <sub>гальв</sub>	-685	$2,6 \cdot 10^{-3}$	-681	$4,4 \cdot 10^{-3}$
12X18H9T Cd <sub>гальв</sub>	-774	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-768	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Стационарный потенциал образцов сталей с кадмиевыми покрытиями, полученными обоими методами, имеет значения от  $-770$  до  $-670$  мВ и близок к стационарному потенциалу алюминия и сплава Д16. Поэтому исследованные образцы в паре с алюминием и сплавом проявляли себя либо как катоды, либо как аноды в зависимости от образца. Плотности тока контактной коррозии составили примерно  $(0,1-1) \cdot 10^{-2}$  мА/см<sup>2</sup>, что от двух до десяти раз меньше, чем для сталей без покрытий. Токи контактной коррозии с образцами, полученными обоими методами осаждения цинка и кадмия, сопоставимы.

Ресурсные испытания контактной коррозии проведены методом погружения гальванических пар образцов сталей с алюминием и сплавом Д16 в раствор 3% NaCl + 0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в соответствии с ГОСТ 9.913-90 в течение 20 суток со сменой раствора каждые 5 суток. Показатели коррозии определены на основе измерений потерь массы образцов.

Результаты испытаний коррозии алюминия А7 и сплава Д16 в гальванических парах с углеродистой и нержавеющей сталями без покрытий и со слоями, сформированными методами вакуумного и гальванического осаждения цинка и кадмия, обобщены на рис. 2.

Скорость контактной коррозии сплава выше, чем алюминия. Наибольшая скорость коррозии отмечается для сплава Д16 в контакте со сталью Ст3 ( $1,7$  г/(см<sup>2</sup>·год)).



**Рисунок 2 - Скорость контактной коррозии алюминия и сплава Д16 по результатам ресурсных испытаний в растворе 3% NaCl + 0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Гальваническое осаждение на стальные подложки цинка и кадмия приводит к существенному снижению скорости контактной коррозии алюминия и сплава от двух до 30 раз. Причем осаждение цинка лучше защищает от контактной коррозии алюминий, тогда как скорость контактной коррозии сплава Д16 меньше при осаждении на стали кадмиевых покрытий.

Ионно-ассистируемое осаждение цинка и кадмия на стали также приводит к снижению скорости контактной коррозии алюминия и сплава Д16. Однако эффект невелик. Наибольшее снижение скорости коррозии (в 2–3 раза) имеет место при осаждении цинка и кадмия на нержавеющую сталь, тогда как при осаждении металлов на сталь Ст3 снижение скорости коррозии составляет лишь около 10%.

В то же время следует учесть, что толщина многокомпонентных слоев, получаемых ионно-ассистируемым осаждением металлов, не более 100 нм, тогда как толщина гальванических покрытий составляет 12 мкм. При такой малой толщине слоев в ресурсных испытаниях не ожидалось получить значительного эффекта снижения скорости контактной коррозии. Учитывая толщину покрытий можно заключить, что ионно-ассистируемое осаждение металлов оказывает существенное влияние на скорость контактной коррозии алюминия и алюминиевого сплава. В сравнении с гальваническим вакуумное осаждение отличается простотой подготовки поверхности подложек, одностадийностью, экологической безопасностью и экономичностью.