

УДК 669.55'71'3.69+620.197

О. В. Рева, канд. хим. наук, доцент (БГТУ); В. В. Богданова, д-р хим. наук, профессор (БГТУ)

СОЛЕВАЯ ПАССИВАЦИЯ СПЛАВОВ Zn-Al-Cu КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В РАСТВОРАХ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Изучены закономерности процессов, протекающих на поверхности сплавов Zn-Al-Cu в растворах различных электролитов, установлены оптимальные условия пассивации поверхности с выравниванием ее микрорельефа за счет формирования плотной пленки аморфных оксидов цинка и алюминия с примесью азотсодержащих соединений. Разработан метод осаждения металлических покрытий из растворов на поверхность сплавов Zn-Al-Cu путем их солевой пассивации, предотвращающей коррозию материала в растворах электролитов.

The regularity of processes, proceeding on the surface of Zn-Al-Cu allow in the different electrolytes, were desired; the optimal conditions of allow surface passivation with it's micro relief equalizing, determine with the formation of dense amorphous Zn and Al oxides with dash of nitrogen compounds, were established. The method of plating the metal coverings from solutions on to Zn-Al-Cu allow surface by way of sole passivation, prevents allow corrosion in base electrolytes, was reworked.

Введение. Сплавы цинка и алюминия, в частности Zn-Al-Cu (ЦАМ), легко поддаются механической обработке и давно применяются в приборостроении, полиграфии, авиационной и автомобильной промышленности, судостроении, производстве предметов домашнего обихода и деталей бытовой техники, работающих в условиях абразивного износа [1, 2]. Кроме того, данные сплавы перспективны для изготовления широкого спектра как декоративных изделий (например фурнитуры для мебели, одежды, обуви и т. д.), так и функциональных в прибор- и машиностроении (коробки передач, детали печатных машин), но их применение сдерживается малой коррозионной устойчивостью сплавов как в кислых, так и в щелочных средах [3–5] и недекоративным внешним видом.

Химическое и гальваническое осаждение защитно-декоративных покрытий на ЦАМ сопряжено с рядом трудностей: детали неконтролируемо растворяются в ваннах обезжиривания, промывки и осаждения металлопокрытий, отравляют электролиты; получаемые покрытия неравномерны, пористы и имеют плохое сцепление с основой. Все известные способы модификации поверхности цинка и алюминия не позволяют получать химико-гальваническим способом качественные защитно-декоративные покрытия на ЦАМ с хорошей адгезией. Обычно подобные проблемы решают путем создания на активных металлах пассивных нанослоев [6–8], но для ЦАМ, который активно растворяется как в кислых, так и в щелочных средах и часто с образованием на поверхности корки продуктов коррозии, способы формирования пассивных пленок не описаны, несмотря на его широкое практическое применение. Химические свойства сплава Zn-Al-Cu изучены слабо.

Целью работы являлось изучение особенностей процессов, протекающих на границе раз-

дела фаз ЦАМ/жидкость в различных электролитах, и поиск путей синтеза пассивного барьерного слоя, блокирующего растворение компонентов сплава, но не препятствующего автокаталитическому или контактному осаждению металлов из растворов.

Методы исследования. Определение толщины пленок металлов, осажденных на поверхность ЦАМ, проводили гравиметрическим методом с помощью аналитических весов ВРЛ-100. Точность измерения $\pm 0,05$ мг.

Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 со стандартной трехэлектродной электрохимической ячейкой, включающей платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Скорость развертки составляла 10 мВ/с. Регистрацию потенциодинамических кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4-003, рН растворов измеряли на иономере И-110.

Рентгенофазовый анализ исследуемых пленок проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 на кобальтовом излучении со скоростью записи 1 град/мин. Расшифровку рентгенограмм проводили при помощи программы ЭВМ «Powder Diffraction File» на основе справочных данных и международной картотеки ICPDS 1989.

Рентгенофотоэлектронные спектры подложек регистрировали на электронном спектрометре ЭС-2401 с рентгеновским излучением $Mg_{K\alpha}$ ($h\nu = 1253$ эВ) в вакууме 10^{-7} Па. Диаметр зонда составлял 6 мм, энергетическое разрешение по спектру – 0,1 эВ. Калибровку проводили по линии C 1s с энергией 284,6 эВ. Перед записью спектра образцы подвергались ионной очистке в спектрометре ионами аргона с энергией 1 кэВ в течение 3 мин. Скорость травления составляла 1 нм/мин, зондируемая толщина – 3 нм.

Идентификацию соединений по энергиям химической связи проводили путем разложения пиков сложной формы на гауссовские составляющие с помощью пакета программ PROF для ЭВМ по справочным характеристикам [9].

Исследование микроструктуры поверхности синтезированных пленок выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа LEO-912AB. На этом же приборе проводили рентгеноспектральный анализ исследуемых пленок с использованием приставки – рентгеновского микроанализатора (EDX) типа RONTEC.

Результаты и обсуждение. Нами были исследованы особенности коррозии сплава ЦАМ в различных средах: 10%-ных растворах кислот, щелочей и ряда солей. Методом гравиметрии было установлено, что наиболее активно (со скоростью до $0,6\text{--}0,8\text{ г/ч}\cdot\text{см}^2$) растворение ЦАМ происходит в кислых средах, причем зависимость уноса массы с единицы площади поверхности от времени практически прямолинейна. Эти данные свидетельствуют об отсутствии накопления на поверхности деталей продуктов коррозии, препятствующих быстрому растворению сплава, что подтверждается результатами рентгенографического анализа обработанной поверхности и вольтамперометрических исследований процесса коррозии (рис. 1, а). Так, потенциал погружения в серноокислый электролит составляет -950 мВ . При самопроизвольном смещении потенциала в более положительную область наблюдается пик интенсивного анодного растворения.

Этим объясняется активное растравливание сплава в кислых электролитах гальванического и химического никелирования и меднения.

По данным гравиметрии, в щелочных средах скорость коррозии ЦАМ на три порядка ниже, чем в кислых ($\sim 0,15 \cdot 10^{-2}\text{ г/ч}\cdot\text{см}^2$), причем через некоторое время происходит замедление растворения сплава, очевидно, за счет накопления на поверхности слабо растворимых гидросоединений цинка и алюминия. Данные вольтамперометрии (рис. 1, б) свидетельствуют, что потенциал погружения электрода из ЦАМ в щелочную среду, равный -400 мВ , соответствует началу пика анодного растворения, ток которого, однако, на порядок ниже, чем в кислой среде. И в том, и в другом случае в результате коррозии формируется очень развитая рыхлая пористая поверхность, непригодная к дальнейшему осаждению покрытий (рис. 2).

Таким образом, для модификации поверхности ЦАМ кислые растворы непригодны по причине активной коррозии сплава с формированием очень развитой рыхлой микроструктуры поверхности, а щелочные – из-за накопления на поверхности рыхлой пленки продуктов

коррозии. В связи с этим нами были изучены процессы, протекающие на границе раздела фаз ЦАМ/электролит в растворах NaCl , Na_2CO_3 , NH_4Cl и других солей с рН от 5,5 до 8,5.

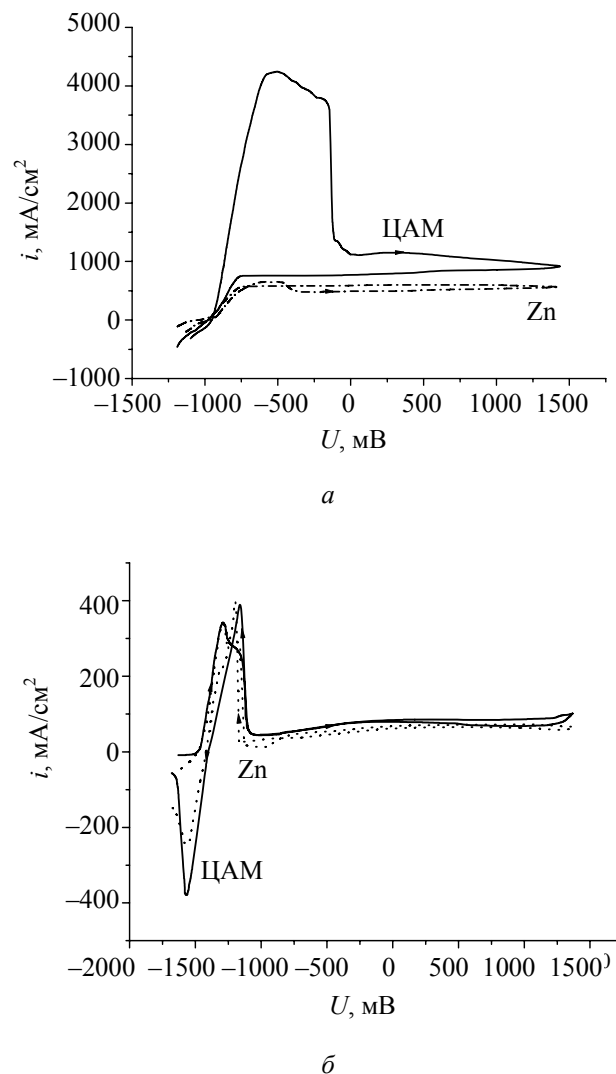


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для электродов из цинка и ЦАМ: а – в среде 10%-ной H_2SO_4 ; б – 10%-ного NaOH

Методом гравиметрии было установлено, что в этих условиях растворения сплава практически не происходит, что подтверждается отсутствием соответствующих пиков на вольтамперограммах (рис. 3). В растворах солей коррозия ЦАМ с образованием на поверхности образца шлама из плохо растворимых соединений цинка и алюминия происходит в анодной области при U не менее $+1000\text{ мВ}$ и только при условии наложения внешнего потенциала. Потенциал, самопроизвольно устанавливающийся на поверхности электрода, в растворах изученных солей составляет от -1100 до -1200 мВ и без наложения внешнего тока сохраняется неизменным.

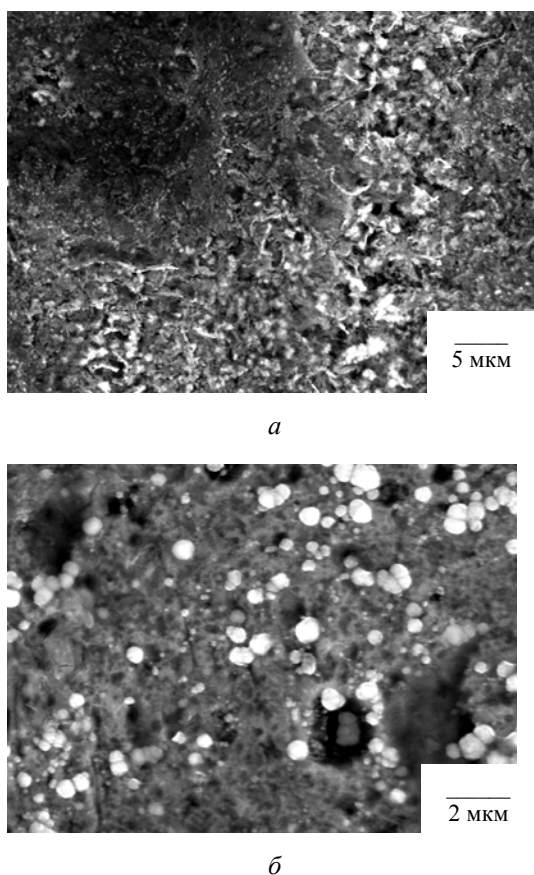


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии поверхности ЦАМ после коррозии:
a – в среде 10%-ной H_2SO_4 ; *б* – 10%-ного $NaOH$

В растворе Na_2CO_3 потенциал погружения соответствует очень малому анодному току $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, *б*). При длительном нахождении сплава в растворе Na_2CO_3 на его поверхности медленно образуется порошкообразный белый налет карбоната цинка. Для растворов $NaCl$ и NH_4Cl потенциал погружения соответствует либо нулевым, либо незначительным катодным (на втором скане) токам $\sim 250 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, *а, в*): вероятно, на поверхности электрода происходит адсорбция ионов из раствора, не сопровождающаяся изменениями внешнего вида электрода и образованием заметных количеств соединений Al и Zn . Несмотря на отсутствие растворения сплава в слабокислых и нейтральных средах, природа катионов и анионов растворов оказывает принципиальное влияние на характер процессов, протекающих на границе раздела фаз ЦАМ/электролит. Нами найдено, что после обработки сплава ЦАМ в растворах ряда аммонийных солей в отсутствие тока наблюдается пассивация его поверхности. Эта солевая пассивация хотя и не фиксируется гравиметрически, но доказывается пассивностью обработанной поверхности в элек-

тролитах химического осаждения меди и никеля, рН которых составляет 12,5–13,0.

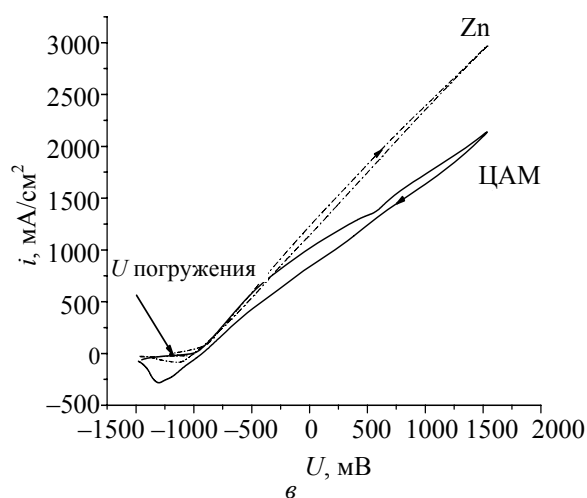
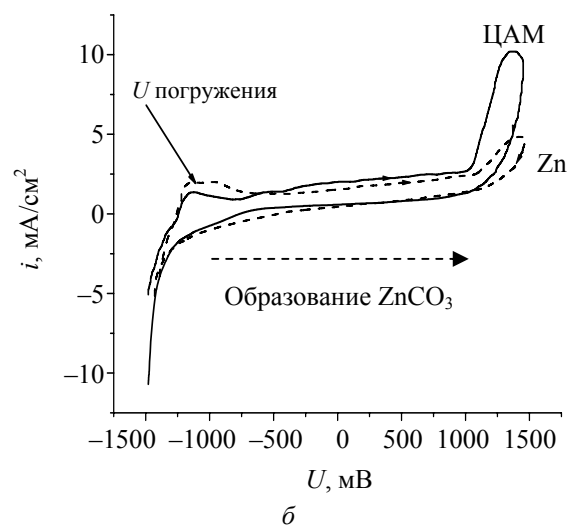
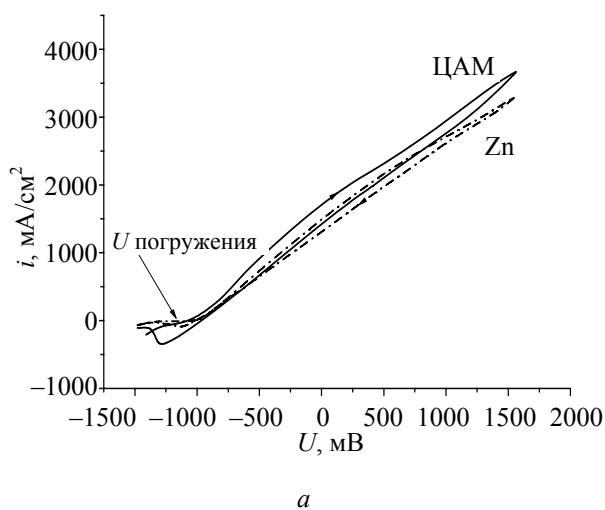


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы коррозии цинка и сплава ЦАМ в 10%-ных растворах солей:
а – NH_4Cl ; *б* – Na_2CO_3 ; *в* – $NaCl$

Возможно, что окончательное формирование пассивной пленки происходит уже при погружении сплава с адсорбционным слоем на поверхности в щелочную среду. Обработка ЦАМ в растворах других солей с такими же рН и концентрациями (NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , KCl , NaNO_3 , KNO_3 и др.) не предотвращает растворение сплава в растворах металлизации, что косвенно подтверждает предположение о специфическом влиянии катиона $(\text{NH}_4)^+$.

В свете полученных результатов большой интерес представляют химический состав и структура пассивной пленки. По данным рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, на поверхности пассивированного сплава обнаружены только металлургические Zn, Al, Cu. Результаты рентгенофотоэлектронно спектроскопического исследования показывают наличие на обработанной поверхности аморфных оксидов цинка и алюминия, соединений $(\text{NH}_4)^+$ и азотсодержащих соединений невыясненного состава. По имеющимся справочным данным [9] невозможно идентифицировать ряд экспериментально полученных пиков.

Формирование на поверхности сплава Zn-Al-Cu пассивного аморфного слоя сложного химического состава подтверждается также данными СЭМ, свидетельствующими, что микроструктура поверхности, обработанной растворами солей аммония, несколько изменяется по сравнению с исходной (рис. 4). Общий рельеф поверхности выравнивается, глубокие трещины и резкие выступы сглаживаются без образования грубых перепадов рельефа и пор (рис. 4, б), тогда как в растворах других солей поверхность ЦАМ становится более рыхлой и неоднородной, с глубокими кавернами (рис. 4, в).

Особый интерес представляет устойчивость пассивной пленки в растворах химического меднения и никелирования. Если исходный сплав Zn-Al-Cu в щелочных растворах металлизации быстро и бесконтрольно растворяется,

так что процесс коррозии доминирует над химическим осаждением металла, то пассивная азотсодержащая пленка достаточно устойчива для предотвращения коррозии сплава в растворах осаждения металлов, но при этом не препятствует автокаталитическому осаждению меди и никеля.

При изучении кинетики химического осаждения металлов на поверхности пассивированного ЦАМ было установлено, что никель осаждается на эту поверхность только в присутствии в растворе восстановителя, т. к. контактное восстановление никеля неизвестно. Как видно из циклических вольтамперограмм (рис. 5, а) в растворе никелирования, не содержащем восстановителя, потенциал погружения, равный -1050 мВ, соответствует нулевому току, а в присутствии восстановителя – катодной области (рис. 5, б). Отсутствие на вольтамперометрической кривой пиков и плато свидетельствует об отсутствии побочных процессов.

Осаждение меди на пассивированной поверхности ЦАМ возможно как в присутствии восстановителя, так и в его отсутствие, когда вначале наблюдается частичное растворение образца, а затем ускорение автокатализа слоем меди, образовавшимся по механизму контактного обмена.

Данные вольтамперометрического исследования подтверждают более сложный механизм формирования пленки меди по сравнению с никелем (рис. 6). Для раствора меднения в отсутствие восстановителя потенциал погружения -1100 мВ соответствует катодной области, причем в обширной области потенциалов от -250 до $+250$ мВ, соответствующей области нулевых токов, наблюдается несколько слабых пиков, явно относящихся к процессам контактного обмена (рис. 6, а). В присутствии восстановителя (рис. 6, б) эти пики практически не выражены.

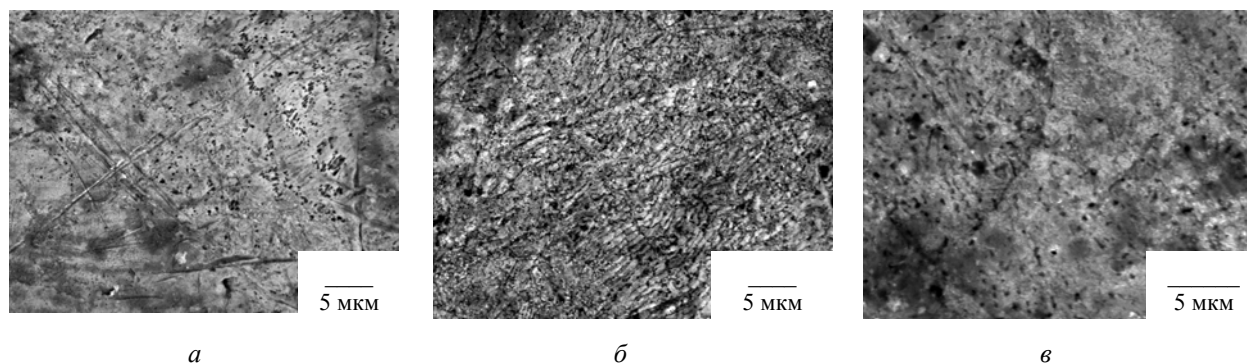


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии поверхности ЦАМ: а – исходного; б – после обработки в 10%-ом растворе NH_4Cl ; в – 10%-ном растворе Na_2CO_3

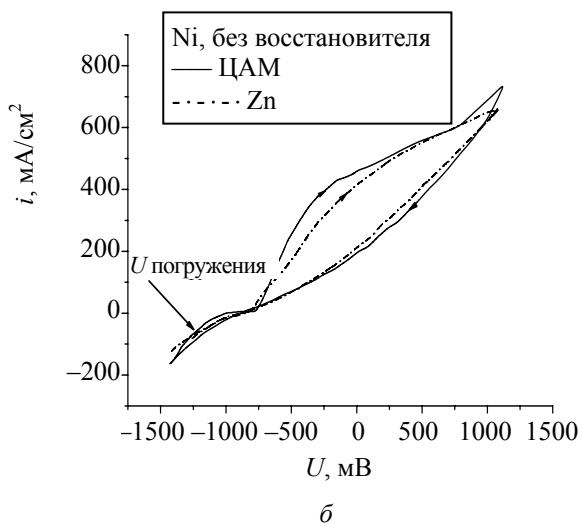
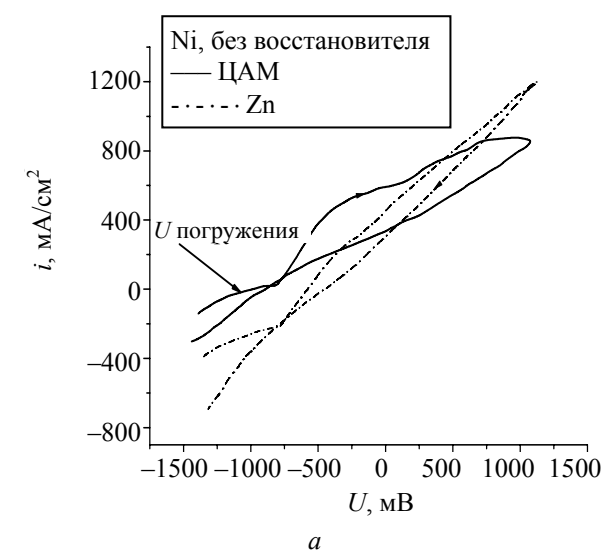


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы для электрода из сплава ЦАМ в электролите химического никелирования: *а* – без восстановителя; *б* – в присутствии восстановителя

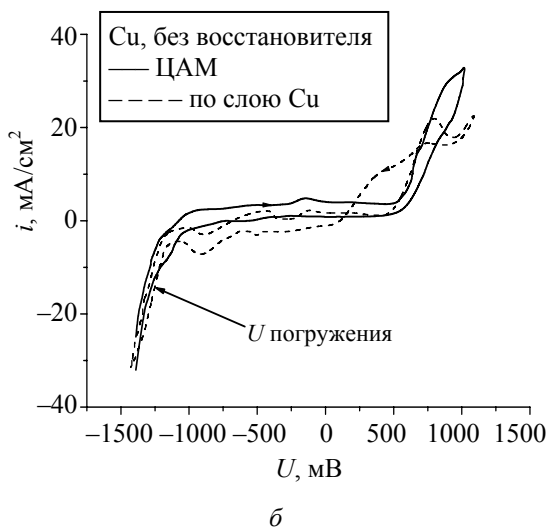
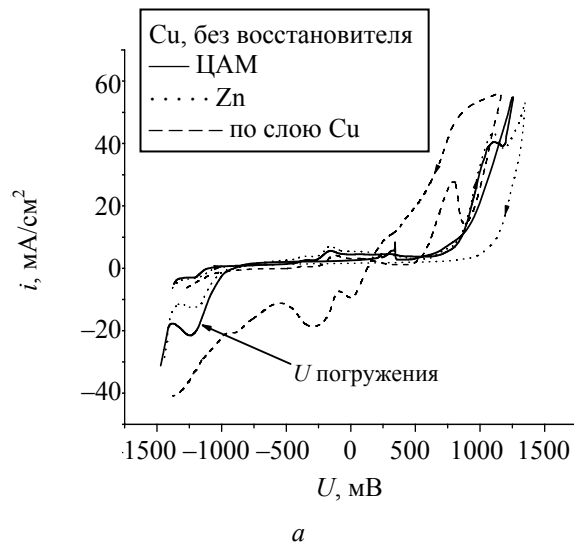


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы сплава ЦАМ в электролите химического меднения: *а* – без восстановителя; *б* – в присутствии восстановителя

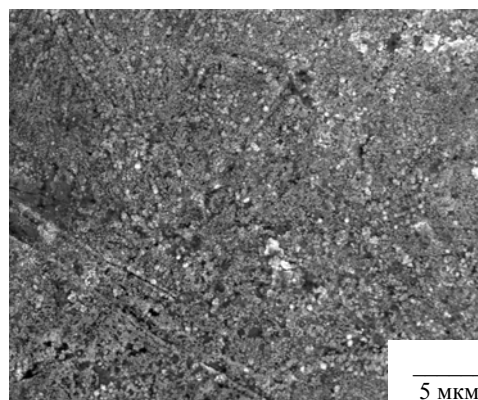
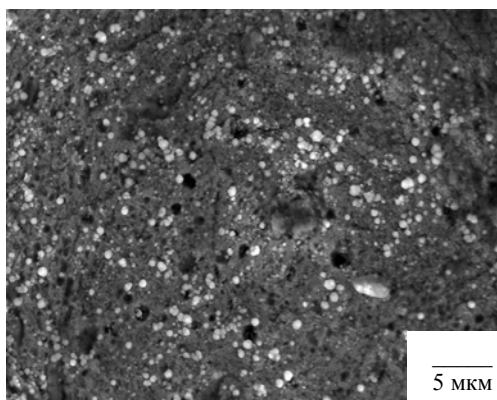


Рис. 7. Электронно-микроскопические фотографии поверхности ЦАМ после химического осаждения 0,3 мкм: *а* – никеля; *б* – меди

Данные СЭМ свидетельствуют, что в процессе химического осаждения никеля и меди микроструктура поверхности сплава Zn-Al-Cu выравнивается, становится плотной и равномерной (рис. 7). Очевидно, тонкие слои меди и никеля (~0,5 мкм) полностью экранируют поверхность ЦАМ и закрывают поры, по которым обычно протекает коррозия. Следует подчеркнуть, что в результате химического осаждения меди формируется барьерный слой значительно более плотный и равномерный, чем слой никеля такой же толщины, по всей видимости, в результате более глубокого и плотного заполнения пор при контактном обмене (рис. 7).

Полученные пленки меди и никеля толщиной 0,5–0,8 мкм впервые позволили обеспечить последующее гальваническое осаждение блестящих никелевых покрытий из горячих кислотных электролитов типа электролита Уотса на сплав ЦАМ. Гальванические покрытия, осажденные по барьерным слоям никеля и меди, обладают высокой адгезией к основе, коррозионной устойчивостью и декоративным внешним видом.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что в растворах солей аммония наблюдается пассивация поверхности сплава Zn-Al-Cu с выравниванием ее микрорельефа, что обусловлено формированием плотного слоя аморфных оксидов цинка и алюминия с примесью азотсодержащих соединений невыясненного состава. В растворах других солей с теми же рН и концентрациями данного эффекта не наблюдается, что подтверждает предположение о специфической адсорбции ионов NH_4^+ на поверхности сплава. Найдено, что в щелочных растворах химического осаждения меди и никеля пассивная пленка предотвращает коррозию ЦАМ, но не препятствует автокаталитическому восстановлению меди и никеля. Полученные барьерные пленки меди и никеля толщиной 0,5–0,8 мкм плотные, равномерные и практически беспористые; они позволяют обеспечить последующее гальваническое осаждение блестящих никелевых и медных покрытий из горячих кислотных электролитов на сплав ЦАМ, что невозможно при стандартной подготовке материала. Доказано, что химическое осаждение меди на пассивированной поверхности ЦАМ возможно как в присутствии восстановителя, так и в его отсутствие по механизму контактного вытеснения (в отличие от осаждения никеля) с формированием значительно более равномерных и плотных пленок металла с полным заполнением пор подложки.

Литература

Литература

1. Гуляев, А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: *Металлургия*, 1986. – 541 с.
2. Кечин, В. А. *Цинковые сплавы* / В. А. Кечин, Е. Я. Люблинский. – М.: *Металлургия*, 1986. – 245 с.
3. Томашов, Н. Д. *Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы* / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: *Металлургия*, 1993. – 413 с.
4. Штанько, В. М. *Электрохимическая обработка металлопродукции: справочник* / В. М. Штанько, Э. А. Животовский. – М.: *Металлургия*, 1986. – 355 с.
5. Ульянов, Е. А. *Коррозионностойкие стали и сплавы: справочник* / Е. А. Ульянов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: *Металлургия*, 1991. – 255 с.
6. *Химическая энциклопедия: в 5 т.* / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М.: *Большая Рос. Энциклопед.* – 1992. – Т. 3. – 640 с.
7. Антропов, Л. И. *Теоретическая электрохимия* / Л. И. Антропов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: *Высш. шк.*, 1984. – 519 с.
8. Грилихес, С. Я. *Электрохимические и химические покрытия. Теория и практика* / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. – Л.: *Химия. Ленингр. отд-ние*, 1990. – 288 с.
9. Нефедов, В. И. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник* / В. И. Нефедов. – М.: *Химия*, 1985. – 256 с.

Поступила 31.03.2010