

УДК 621.793.3+620.193.4

В.С. Шенрюков, Л.С. Цыбульская, С.С. Перевозников
НИИ ФХП БГУ, Минск, Беларусь

СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1

Ввиду сложности нанесения гальванических покрытий на магниевые сплавы был разработан стандарт ASTM B480, предусматривающий последовательность операций, позволяющих подготовить поверхность для электрохимического осаждения покрытий [1]. Согласно данному стандарту, процесс нанесения анткоррозионного покрытия является трудоемким и многостадийным. Он включает химическое обезжиривание поверхности, травление в растворе, содержащем ионы хрома (VI), активацию в концентрированных растворах фторидов щелочных металлов или аммония, нанесение контактного цинка из пирофосфатных растворов, содержащих фторид-ионы, электрохимическое осаждение меди из цианистого электролита, и финишное функциональное покрытие. В то же время альтернатива гальванопокрытиям для защиты магния от коррозии с сохранением металлической проводимости его поверхности на данный момент отсутствует. В данной работе проведен поиск способов замены высокотоксичного цианистого электролита меднения, а также замены хроматного раствора травления для снижения экологической нагрузки.

В качестве исследуемой подложки использовали магниевый сплав МА2-1, содержащий: 93 вес.% Mg, 5,5 вес.% Al, 1,2 вес.% Zn, 0,3 вес.% Mn. Подложка была предварительно зачищена при помощи шлифовальной бумаги (400–2000 ед.), обезжириена в ультразвуковой ванне содержащей, г/л: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 40, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 10, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 20, синтанол (НПАВ) – 3, в течение 10 мин, при 75°C, протравлена в растворах (таблица 1).

Таблица 1 – Составы растворов и условия травления сплава МА2-1

№	Состав	Температура, °C	Длительность, с
1	лимонная кислота – 21 г/л	20	90
2	CrO_3 – 180 г/л, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л (ASTM)	20	60
3	HNO_3 – 63 г/л	20	90
4	NaOH – 200 г/л	60	300
5	H_3PO_4 – 750 г/л; HNO_3 – 25 г/л	20	40

После травления проводили активацию в растворе, содержащем: 20 об. % H_3PO_4 (конц.) и 105 г/л NH_4HF_2 , при 18–25 °C и механическом перемешивании [1]. Далее осаждали контактный цинк из раствора содержащего, г/л: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 30, $Na_4P_2O_7$ – 120, $KF \cdot 2H_2O$ – 10, Na_2CO_3 – 5, pH = 10,2 – 10,4, при 79 °C – 85 °C, в течении 8 минут. Последующее электрохимическое осаждение осуществляли из растворов, составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы растворов и режимы осаждения цинка, меди и никеля

Электролит никелирования	Электролит меднения	Электролит цинкования
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 70 г/л	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 62,5 г/л	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 72 г/л
$K_4P_2O_7$ – 250 г/л	$K_4P_2O_7$ – 250 г/л	$K_4P_2O_7$ – 250 г/л
Моноэтаноламин – 9 мл/л	Моноэтаноламин – 9 мл/л	Моноэтаноламин – 9 мл/л
$KF \cdot 2H_2O$ – 0 – 10 г/л	$KF \cdot 2H_2O$ – 0 – 10 г/л	$KF \cdot 2H_2O$ – 0 – 10 г/л
pH = 8,5 – 10,2, температура 40 °C, перемешивание, $i_c = 1 A/dm^2$, $t_{oc} = 30$ минут		

Зависимость потенциала разомкнутой цепи от длительности измерения в 3,5% растворе $NaCl$ записывали при 18–25 °C в двухэлектродной ячейке ($V=100$ мл). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр Луггина. Рабочий электрод представлял собой сплав МА2-1, изолированный с обратной стороны химически стойким лаком, площадью 1 cm^2 . Измерения осуществляли с помощью потенциостата–галваностата ПИ–50 Pro, подключенного к компьютеру.

Известно, что травление поверхности перед активацией, оказывает огромное влияние на поверхностный состав и протекание последующего осаждения контактного цинка. В зависимости от химического состава травителя возможно селективное растворение различных компонентов сплава, а также сегрегация на поверхности нерастворенных соединений. Исследование изменения потенциала разомкнутой цепи для сплава МА2-1 в процессе травления показало, что в растворе лимонной кислоты сплав имеет наиболее отрицательное значение потенциала (около – 1600 мВ), что указывает на его высокую склонность к растворению (рис. 1, кр. 1). В растворе №2, предлагаемом ASTM B480, напротив, сплав МА2-1 имеет наиболее высокие значения потенциала, что говорит об его устойчивости в данном растворе и пассивном состоянии поверхности, которое может быть обусловлено формированием хроматной пленки (рис.1, кр. 2). В растворе №3 потенциал постоянен и составляет –1210 мВ, при этом происходит интенсивное растворение поверхности с бурным газовыделением (рис.

1, кр. 3). Несмотря на высокую устойчивость магния в щелочной среде сплав MA2-1 имеет низкое отрицательное значение потенциала в растворе NaOH (рис. 1, кр. 4), что может быть связано с высокой активностью примесных элементов – алюминия и цинка, входящих в состав сплава.

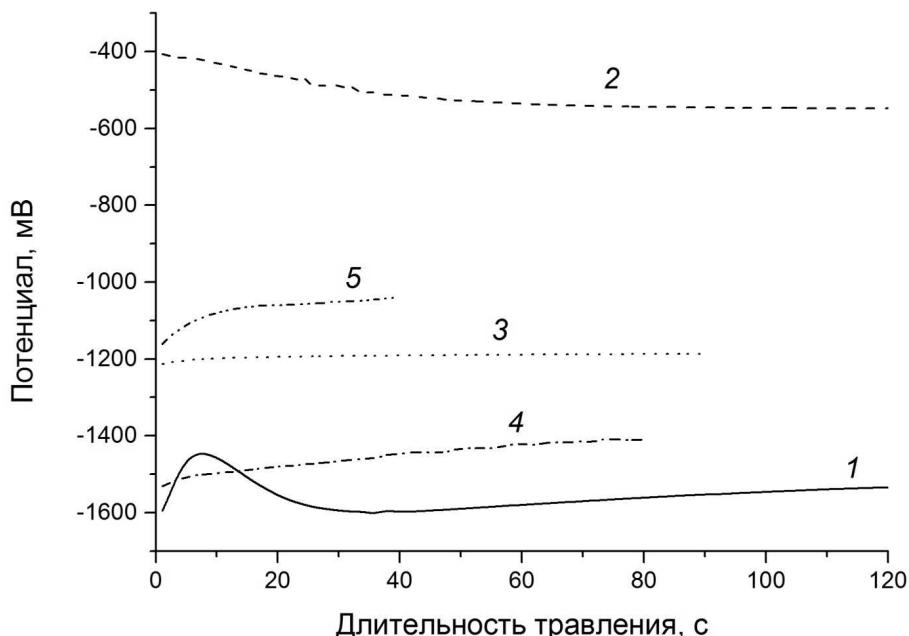


Рис. 1 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи от длительности нахождения сплава MA2-1 в различных растворах травителей

Наиболее равномерное и однородное цинковое покрытие формируется на образце, прошедшем предварительную щелочную обработку. В то же время наихудшей равномерностью обладает образец, прошедший хроматное травление, рекомендованное в ASTM B480. Таким образом, для подготовки поверхности сплава MA2-1 перед электрохимическим осаждением целесообразно использовать щелочное травление с последующей активацией и осаждением контактного Zn. Так как цинк является активным металлом ($E^0_{Zn^{2+}/Zn} = \text{минус } 0,76 \text{ В}$), для осаждения на него покрытий электрохимическим способом можно использовать растворы на основе его комплексных соединений. Широкое распространение среди комплексных электролитов получили пирофосфатные электролиты благодаря своей высокой стабильности и довольно высокой производительности. Для повышения коррозионной стойкости сплава MA2-1 следует наносить никелевое покрытие, однако нанести сплошное никелевое покрытие на сплав MA2-1 со слоем контактно осажденного цинка является достаточно сложной задачей. Поэтому было решено исследовать защитную способность однослойного цинкового покрытия, двухслойного покрытия цинк-медь и трехслойного покрытия цинк-

медь-никель в среде 3,5 % раствора NaCl как альтернативу цианистому медному покрытию. Толщина двухслойного и трехслойного покрытий была равна толщине однослойного цинкового покрытия, осажденного в течение 1 часа. Потенциал разомкнутой цепи образца с двухслойным покрытием цинк-медь при погружении составил около минус 250 мВ и оставался относительно постоянным до образования питтинга на 31-й минуте, что незначительно, но превышает по стойкости однослойное цинковое покрытие такой же толщины (рис. 2, кр. 1, 2). Значительные колебания потенциала в начале измерения свидетельствуют о протекании коррозионных изменений поверхности медного слоя. Потенциал разомкнутой цепи трехслойного покрытия составил минус 350 мВ и оставался постоянным в течение 50 минут до образования питтинга (рис. 2, кр. 3).

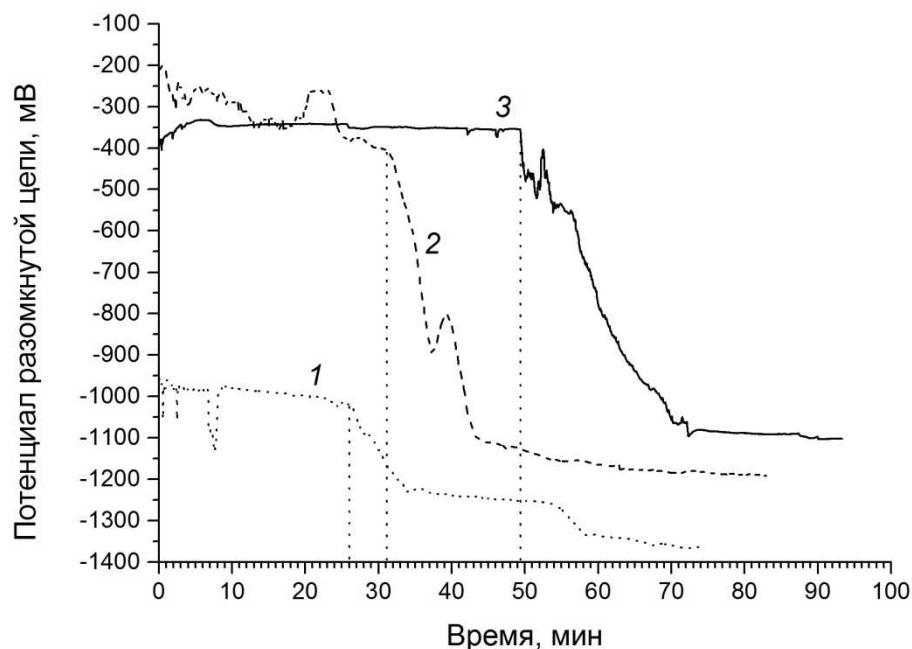


Рис. 2 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи от длительности нахождения в 3,5 % растворе NaCl образцов сплава MA2-1 с покрытиями: однослойным цинковым (1), двухслойным цинк-медным (2) и трехслойным цинк-медь-никелевым (3)

Высокая стабильность потенциала в процессе выдерживания трехслойного покрытия говорит о пассивном состоянии поверхности никелевого слоя. Увеличение времени выдержки образцов до резкого падения потенциала для двухслойного и трехслойного покрытия может быть связана, со взаимным перекрыванием пор в цинковом, медном и никелевом слоях. Таким образом, в рамках проведенной работы была предложена подготовка поверхности магниевого сплава MA2-1, обеспечивающая электрохимическое осаждение коррозионно-стойкого

покрытия Zn–Cu-Ni. Показано, что щелочное травление, является активной средой для растворения Al с поверхности, способствует формированию равномерной и бездефектной защитной пленки фторида магния в растворе активации, с последующим ее замещением на цинковый слой с контролируемой скоростью.

Проведение коррозионных испытаний покрытий показало, что в отличие от однослойных цинковых покрытий, подверженных питинговой коррозии, в случае двухслойного и трехслойного покрытия происходит развитие коррозии не в глубь, а между осажденными слоями, что способствует увеличению коррозионной стойкости подложки магниевого сплава MA2-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ РБ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», проект 2.1.06.01.

ЛИТЕРАТУРА

1. Standard Guide for Preparation of Magnesium and Magnesium Alloys for Electroplating: ASTM B480-88: approved 01.04.2006. - West Conshohocken: ASTM International, 2021.