

О.І. БУКЕТ, канд. техн. наук, *В.Ф. ПАНАСЕНКО*, канд. хім. наук,
І.Ф. ХІРХ-ЯЛАН, канд. хім. наук, Національний технічний університет
України "Київський політехнічний інститут"

ВИРОГІДНИЙ МЕХАНІЗМ ПІДВИЩЕННЯ АДГЕЗІЇ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ЛЕГКІ МЕТАЛИ ЦИНКАТНОЮ ОБРОБКОЮ

Цинкатний метод обробки раніше мав широке поширення в підготовці поверхні виробів з алюмінію і його сплавів перед нанесенням гальванічних покриттів. Незаперечне достоїнство цього методу складається в обробці без використання електротехнічного встаткування, що істотно знижує капітальні й експлуатаційні витрати. Природа адгезії металевих покриттів до алюмінію після такої обробки дотепер є дискусійним питанням. Пропоноване пояснення ґрунтується на подібі анодирування й цинкатної обробки алюмінію. Останній метод відрізняється від першого лише меншою напруженістю електричного поля внаслідок обмеження різниці потенціалів цинк-цинкатного й алюмінієвого електродів. Недолік поляризації компенсується меншим рознесенням катодного й анодного процесів у просторі, а якість адгезії забезпечується більше вигідною геометрією пор.

Zincate preparation method has been widely used for aluminium and its alloys surface preparation before galvanic plating. An advantage of such method is absence of electrotechnical equipment which leads to decrease in capital and maintenance outlays. Adhesive nature of galvanic plating for aluminium after such treatment discussed hitherto. Proposed explanation based on similarity of zincate treatment and aluminium anodizing processes. Zincate treatment differs on less electric field intensity in consequence of potential drop between zinc-zincate and aluminium electrodes. Polarisation lack balance by closer location of cathode and anode area, adhesion quality supports by more advantage pores configuration.

Алюміній та його сплави відрізняються від інших металів значною питомою (по відношенню до маси) міцністю. Проте твердість, зносостійкість та здатність до пайки його поверхні залишає бажати кращого. Тому їй надають різноманітних спеціальних властивостей з допомогою гальванічних покриттів, осадження яких спряжене з певними складнощами, що виникають через фізико-хімічні особливості металу основи.

По-перше, на поверхні алюмінію існує оксидна плівка, яка легко поновлюється внаслідок високої хімічної активності металу в киснево-водному середовищі.

По-друге, алюміній має досить низький корозійний потенціал, що зумовлює легке контактне осадження на його поверхні більшості важких металів, потенціал яких у водних розчинах їх солей значно вищий.

По-третє, алюміній має амфотерні властивості, що обумовлює зниження його корозійної стійкості при зміщенні рН від нейтрального як у кислу, так і в лужну сторони.

Нарешті, алюміній і його сплави мають температурний коефіцієнт розширення відмінний від такого для більшості металів, які наносяться з метою надання поверхні легких сплавів захисно-декоративних і спеціальних властивостей.

Всі ці фактори погіршують адгезію металічного покриття до алюмінію і змушують віднаходити особливі методи гальванічної обробки поверхні сплавів на його основі [1, 2].

На сьогодні розроблені різноманітні способи підготовки поверхні алюмінію і його сплавів перед нанесення гальванічних покриттів: механічні, хімічні та електрохімічні. Найбільше поширення у сучасній промисловості набули методи анодування в кислих електролітах, перевагами яких є можливість досить точного регулювання властивостей нарощуваної оксидної плівки. Другим за поширенням є метод цинкатної обробки, оснований на контактному виділенні на поверхні алюмінію цинку, як металу з вищим потенціалом. Для формування контактного шару цинку використовують лужні електроліти й найчастіше практикують двократну обробку алюмінієвого виробу в цинкатному розчині. При цьому одержаний у першій обробці шар цинку розчиняють в азотній кислоті й наносять другий шар цинкатним способом повторно. Подальше осадження гальванічних покриттів проводять безпосередньо на останній шар контактного цинку способом, придатним для обробки цього металу. Механізм покращення адгезії металічних гальванічних покриттів до алюмінію та його сплавів при застосуванні двократної цинкатної обробки до цього часу не досліджений, хоча результати її застосування відповідають усім сучасним вимогам [2 – 6]. Перевагою цього методу є відсутність потреби у джерелах живлення постійним струмом і проти-електродах, що знижує капітальні затрати на введення цієї технології в експлуатацію й зумовлює її застосування до сьогодні не зважаючи на складнішу керованість, порівняно з анодуванням.

Спроби пояснити природу адгезії цинку, контактно осадженого на алюміній з лужних електролітів, припинилися одразу після відносного здешевлення потужних джерел постійного струму, тобто, приблизно з середини 60-х років, коли більшого поширення набув метод анодного нарощування пористих оксидних плівок. Приблизно з цього часу почала інтенсивно вдоскона-



1576710

люватися лабораторна техніка для електрохімічних досліджень, проте внаслідок зниження практичного інтересу до цинкатної обробки, природа останньої так і залишилася поза зоною уваги основних електрохімічних шкіл. Тому існуючі в літературі пояснення піввікової давності не мають нічого спільного з сучасними уявленнями про будову розчинів електролітів й подвійного електричного шару й не витримують ніякої критики. Так, наприклад, робилися спроби пояснити природу адгезії з точки зору кристалографічної будови цинку, алюмінію та його оксидів, хибність яких слідує вже хоча б з того, що використані моделі розроблені для ізольованих фаз у вакуумі. Тому розрахунки й зіставлення параметрів ґраток й індексів граней кристалів алюмінію і цинку дають хоч і цікаві результати (параметри одної із трьох граней кристалу алюмінію дозволяють замістити на поверхні два його атоми трьома атомами цинку без значних напружень), проте принципового розуміння суті досліджуваного явища не дають [3].

Студенти п'ятого курсу кафедри технології електрохімічних виробництв (ТЕХВ) НТУУ "КПІ" виконують лабораторні роботи, що базуються на розділах "Основи процесів розчинення і осадження металів" та "Технологія нанесення гальванічних покриттів" з курсу "Технічна електрохімія", серед яких знайомляться на практиці також з цинкатною обробкою легких металів. Відсутність обґрунтованого пояснення природи сил адгезії алюмінієвої основи з металічними осадами, одержаними після такої підготовки поверхні, помітно погіршує засвоєння студентами наукового підходу до рішення практичних задач, оскільки залишає по собі відчуття про недоцільність будь-яких наукових пояснень й уявлення про навчання, як процес нагромадження несистематизованих знань, тим більше, що власне цинкатний метод був віднайдений чисто емпірично. З цієї причини викладачами кафедри ТЕХВ було зроблено спробу пояснити механізм утворення надійного зчеплення контактного цинку з поверхнею алюмінію виходячи з загальновідомих уявлень про будову речовини та електрохімічну кінетику [7], а також, по-можливості, експериментально перевірити зроблені припущення.

Виходячи з загальноприйнятих уявлень про будову розчинів електролітів та подвійного електричного шару відмітимо, по-перше, визначальну роль води й координаційних зв'язків, які вона утворює як з іонами у розчині, так і з поверхневими шарами зануреного в неї металу. Тому, будь-який іон, що наближається до поверхні електрода не може безпосередньо контактувати з металом доти, доки не відбудеться перебудова координаційних зв'язків у по-

двійному електричному шарі. По-друге, необхідно зважити на той факт, що вода відіграє як в електрохімічних, так і в більшості інших природних процесів далеко не допоміжну роль, а виступає якщо й не визначальним, то рівноправним учасником реакцій, у спрощеному записі яких часто що речовину та/або фазу не вказують. Отже, при перебігу сорбційних та/або електрохімічних процесів молекули води у подвійному електричному шарі й гідратних оболонках іонів протягом перебудови координаційних зв'язків виступають по відношенню до алюмінію таким же окисником, як і іони цинку. При цьому потенціал води є значно вищим за потенціал цинку, а її кількість суттєво перевищує кількість іонів цього металу. Таким чином, твердження про розчинення пасивної плівки алюмінію у концентрованому лузі з послідуною безпосередньою взаємодією іонів цинку з очищеною поверхнею металу [3] є хибним. На думку авторів, вірогідністю такого розвитку процесу контактного виділення цинку можна знехтувати, порівняно з практично миттєвим поновленням щойно розчиненої оксидної плівки алюмінію за рахунок відновлення води.

Таким чином, металічний зв'язок між цинком і алюмінієм не утворюється через неможливість усунення прошарку гідратованого оксиду при використанні водних розчинів електролітів. Тому механізм зчеплення контактного цинку має базуватися лише на координаційних зв'язках та інших силах міжмолекулярної взаємодії. Відповідно, за рівної адгезії поверхня контакту покриття з алюмінієвою основою має в рази, або навіть на порядки перевищувати таку для основи з менш реакційно здатних металів. Єдина можливість для цього – створення товстого пористого оксидного шару, подібно до того, як це відбувається при анодуванні легких металів.

Дійсно, принципових відмінностей, з електрохімічної точки зору, тут не має:

по-перше, в обох методах підготовки алюмінію використовують водні електроліти, що розчиняють оксидну плівку,

по-друге, задають різницю потенціалів, причому спосіб одержання останньої для електрохімічної системи не має значення. Розрізняються лише величини електродних потенціалів під струмом.

Проте з огляду на омичні втрати в електроліті (особливо в бар'єрному шарі та у порах), це ще не вказує на суттєво меншу напруженість електричного поля у зоні росту оксидної плівки при цинкатній обробці порівняно з методом анодування.

Зона росту оксидної плівки й основний опір в обох методах локалізується у дуже тонкому бар'єрному шарі, властивості якого мають бути близькими до ізотропних внаслідок гідратації зерен Al_2O_3 [2 – 6]. Тому було зроблене припущення, що напрям росту плівки співпадає з градієнтом напруженості електричного поля. Можна стверджувати, що у випадку плоско-паралельних електродів цей напрям буде нормальним до поверхні алюмінію у випадку його анодування й проходити під деяким кутом, величина якого змінюється у часі, при контактному виділенні цинку. Звичайно, розсіювальна здатність електроліту нівелює відмінності градієнтів, але в першому наближенні можна припустити, що шар гідратованого Al_2O_3 , який наростає навколо утвореного кристалу металу покриття, може в деякий момент часу частково охоплювати периметр цинкового включення. Через декілька секунд, коли швидкість розчинення Al_2O_3 починає переважати, наростання цинку обганяє збільшення об'єму алюмінію. Поверхня деталі вкривається суцільним шаром цинку, чим і пояснюється різке падіння швидкості процесу щонайпізніше через хвилину після його початку [3]. Потребу у повторному контактному цинкуванні після травлення попереднього покриття можна пояснити необхідністю продовжити ще хоч на хвилину процес швидкого нарощування оксидної плівки. Не буде помилкою стверджувати, що й на цій стадії градієнт напруженості електричного поля сприятиме утворенню складнішого профілю пори у випадку цинкатної обробки порівняно з анодуванням. Якщо це твердження справедливе, то для такого, майже механічного зчеплення, природа металу, який подібно до дробеля "розвальцюється" у порі, не має значення, що можна підтвердити незалежністю якості адгезії від факту зняття останнього контактного цинку.

Досліди проводили на зразках алюмінію марки АД1 розміром $20 \times 50 \times 2$ мм, які після шліфування знежирювали у лужно-фосфатному розчині, травили у лузі й освітлювали у 300 г/л HNO_3 . Цинкатна обробка у розчині 60 г/л ZnO з 400 г/л $NaOH$ проводилася протягом від 0.1 до 120 хв. Контактний цинк знімали у розчині 150 г/л HNO_3 , витримуючи у ньому зразки до припинення газовиділення. Після цинкатної обробки наносили цинкові, нікелеві або мідні покриття товщиною 20 мкм. Занурення оброблених зразків у гальванічну ванну проводили виключно під напругою, необхідну величину якої попередньо визначали на необробленому алюмінієвому зразку тих же розмірів. Якість адгезії гальванічних осадів до поверхні алюмінію визначали методом нанесення гострим скальпелем сітки порізів й згинання зразків. Мі-

ся ушкодження покриття вивчали через металографічний мікроскоп спряжений з комп'ютером при роздільній здатності всієї системи близько 2 мкм. Досліди підтвердили літературні відомості як про суттєве сповільнення виділення цинку через 0.5 хв від початку процесу [2], так і розпушеність товстих шарів контактної осадженого металу [4 – 6]. Відтворюються також дані [2 – 6] щодо переваг двократного контактного цинкування. При цьому встановлено, що у випадках одно- і двократної обробки травлення контактної цинку перед нанесенням гальванічного покриття ніяк не впливає на якість адгезії, що підтверджує зроблені припущення.

Таким чином, механізм адгезії гальванічних покриттів до обробленої цинкатним методом поверхні алюмінію полягає у його утриманні на відростках, які вкоренилися у відносно товстому оксидному покритті з складним профілем пор, що утворилися внаслідок анодного окислення основи під дією контактної різниці потенціалів.

Список літератури: 1. Алюминий // Химическая энциклопедия: У 5 т. / Ред-кол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1: А – Дарзана. – 623 с. 2. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии: У 2 т. – М.: Металлургиздат, 1957. – Т. 2. – 647 с. 3. Верник С., Пиннер Р. Химическая и электрохимическая обработка алюминия и его сплавов / Пер. з англ. М.В. Порман. – Л.: Судпромгиз, 1960. – 387 с. 4. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: [Справ. изд.] / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.В. Гель и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. 5. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с. 6. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія: У 3 ч. Підручник. – Харків: НТУ «ХП», 2006. – Ч. 3: Гальванічні виробництва. – 272 с. 7. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – Київ.: Либідь, 1993. – 544с.

Надійшла до редколегії 23.05.08.