

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 539.219.1:620.179.11:620.179.152

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОРИСТЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СЛОЕВ СВИНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

© Ш. И. Дуймакаев, М. И. Мазурицкий, О. И. Бартенева,
В. В. Бартенев, И. В. Галий, С. С. Ничипорюк¹

Статья поступила 28 сентября 2011 г.

Представлены результаты рентгеноспектрального исследования изменения толщины защитного слоя свинца, полученного в результате контактного осаждения на поверхности алюминия. Рентгенофлуоресцентным методом с привлечением данных растровой электронной микроскопии исследована структура и определены средние толщины пористых (гетерогенных) слоев свинца на поверхности алюминия. Показано, что измеренная толщина защитного слоя свинца изменяется немонотонно со временем химического осаждения.

Ключевые слова: рентгеновская флуоресценция гетерогенных ненасыщенных слоев; растровая электронная микроскопия; ингибирирование коррозии металла; коэффициент торможения скорости коррозионного процесса.

Защита от коррозии с помощью ингибиторов нашла широкое применение во многих отраслях промышленного производства и сельского хозяйства, в водно-солевых, кислотных, щелочных, водоорганических и органических средах, в пресной, морской воде, при коррозии в атмосферных условиях и почве.

Известно, что катионы некоторых металлов, введенные в кислые водные растворы, при определенных условиях способны тормозить процессы коррозии черных и цветных металлов [1]. Ингибирирование коррозии алюминия в кислых средах катионами тяжелых металлов, обладающих большим положительным значением стандартного потенциала по сравнению с алюминием, связано с процессами их контактного выделения и образованием на поверхности алюминия осадков этих металлов. Осадки металлов с более высоким, чем у алюминия, перенапряжением выделения водорода в некоторых случаях способны защищать его от коррозии [2].

Алюминий и его сплавы не стойки в хлороводородных средах. Если в качестве ингибитора коррозии алюминия в соляной кислоте использовать катионы свинца, то в результате образования осадка свинца на поверхности алюминия происходит перераспределение

площадей с высоким и низким перенапряжением выделения водорода, что приводит к уменьшению суммарной скорости катодного процесса и, как следствие, к снижению скорости коррозии алюминия.

Вопросы защиты металла от коррозии и выбора концентрации исходного раствора и времени получения требуемой толщины защитного слоя свинца в конкретных ситуациях являются весьма актуальными. Использование гравиметрического метода для оценки массы образовавшихся осадков свинца, особенно на начальных стадиях протекания процесса, затруднительно.

Цель данной работы — исследование возможности применения рентгенофлуоресцентного метода с привлечением данных растровой электронной микроскопии для анализа структуры и оценки средней толщины пористого (гетерогенного) защитного слоя, а также изучение кинетики формирования покрытий свинца на поверхности алюминия.

В настоящей работе использовались образцы металлического алюминия площадью $2 \times 2 \text{ см}^2$ и толщиной 0,65 мм. Осадки свинца получали в результате химического восстановления его катионов на поверхности алюминиевого сплава АД1 в растворах 2 М HCl с добавкой PbCl₂ при температуре 25 °C. Для приготовления растворов использовали PbCl₂ квалифика-

¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия; e-mail: duimakaevsi@yandex.ru

ции чда и HCl квалификации хч. Предварительная подготовка алюминиевых образцов включала обезжиривание органическим растворителем и травление в 10 %-ном растворе NaOH при температуре 60 °C в течение 60 с с дальнейшей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Растворы с концентрациями от 0,05 до 0,5 мМ готовили путем последовательного разбавления более концентрированного и практически насыщенного раствора PbCl₂ в HCl.

Скорость коррозии алюминия и массу выделившегося осадка свинца определяли по потере массы образцов после стравливания осадков в растворе HNO₃ (аналогично методике, описанной в работе [1]). Время коррозионных испытаний — 2 ч. Защитное действие хлорида свинца оценивалось коэффициентом торможения скорости коррозии $K = j/j_{\text{н}}$, где j и $j_{\text{н}}$ — скорости коррозии алюминия в растворе без добавки и с добавкой PbCl₂ соответственно.

При анализе рельефа поверхности защитного слоя свинца использован растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390LA. Снимки поверхности во вторичных электронах сделаны с различным увеличением в режиме фазового контраста.

Рентгеновские флуоресцентные спектры получены на рентгеновском спектрометре «СПАРК-1-2М» (ОАО НПП «Буревестник») с волновой дисперсией и фокусировкой по Иоганссону. Принцип действия спектрометра основан на возбуждении рентгеновской флуоресценции определяемых элементов излучением рентгеновской трубы малой мощности с последующим анализом вторичного характеристического излучения. Измерены интенсивности Pb La флуоресценции образцов алюминия с нанесенным слоем свинца, а также спектры массивного образца Pb. После статистической обработки экспериментальные эмиссионные спектры аппроксимировались гауссовыми функциями, что позволило определять площади под этими кривыми, которые служили количественными оценками интенсивности флуоресценции. Измеренные таким образом значения интенсивностей для разных концентраций растворов и времени химической реакции были математически обработаны, соответствующие графики построены в виде полиномов наилучшей аппроксимации.

В работах [3 – 5] обоснована возможность определения толщин гомогенных ненасыщенных слоев по интенсивности флуоресценции самого излучающего слоя (покрытия). В настоящее время рентгеноспектральный метод с успехом используется для определения толщин наноразмерных покрытий [6]. Как известно [5], под ненасыщенным слоем понимают толщину образца, интенсивность флуоресценции которого составляет менее 99 % (1 %-ное приближение) по сравнению с интенсивностью образца бесконечной толщины.

В настоящей работе исследована возможность аналогичного [3 – 5] определения толщины для порис-

тых покрытий с использованием общепризнанной теории интенсивности флуоресценции гетерогенного образца Берри, Фуруты и Родеса [7]. В рамках этой теории образец состоит из частиц (зерен) сферической или кубической формы, в которых с постоянной концентрацией равномерно распределен определяемый элемент A, а также частиц, не содержащих элемента A и пустот. Выражение для интенсивности [7] обобщено на случай флуоресценции ненасыщенного образца. При этом было показано [8], что можно отказаться от относительно грубого допущения [7] о равенстве размера пустот пористого образца [5, 7 – 10] (пустых пространств; пор, заполненных воздухом; дефектов) размеру самих частиц образца.

В нашем случае выражение для средней толщины однокомпонентного ненасыщенного пористого образца имеет вид

$$x = \frac{D \ln \left\{ 1 - \frac{I_{\text{Pb}}}{I_{\text{Pb}}^M} \frac{1}{\eta} \left[1 - \exp \left(-\eta \frac{\mu_1^{\text{Pb}}}{\sin \varphi} D \right) \exp \left(-\eta \frac{\mu_{\text{Pb}}^{\text{Pb}}}{\sin \psi} D \right) \right] \right\}}{\ln \left[\exp \left(-\eta \frac{\mu_1^{\text{Pb}}}{\sin \varphi} D \right) \exp \left(-\eta \frac{\mu_{\text{Pb}}^{\text{Pb}}}{\sin \psi} D \right) \right]},$$

где x — искомая толщина защитного слоя свинца на поверхности Al; I_{Pb}^M , I_{Pb} — измеренная интенсивность флуоресцентного излучения Pb La массивного металлического образца Pb, а также образца с тонким (ненасыщенным) слоем свинца на поверхности соответственно; μ_1^{Pb} , $\mu_{\text{Pb}}^{\text{Pb}}$ — линейный коэффициент ослабления первичного излучения в свинце, а также флуоресцентного излучения Pb La в свинце соответственно; φ — угол между падающим лучом и поверхностью образца; ψ — угол выхода флуоресцентного излучения.

Средний размер частиц свинца на поверхности $D = 3$ мкм. Объемный коэффициент упаковки $\eta = 0,4$.

Параметры, соответствующие экспериментальным условиям измерений на спектрометре «СПАРК-1-2М»: напряжение на рентгеновской трубке 25 кВ; $\varphi \approx 90^\circ$; $\psi \approx 10^\circ$. Длина волны коротковолновой границы тормозного излучения $\lambda_0 = 0,5$ Å. Как известно, длина волны, соответствующая максимуму интенсивности тормозного спектра, больше в 1,5 раза длины волны λ_0 . Вопрос выбора эффективной длины волны λ_1 полихроматического рентгеновского первичного излучения всесторонне исследован в монографии [10]. Одним из методов является выбор эффективной длины волны посередине между длинами волн максимума спектрального распределения интенсивности тормозного излучения (0,75 Å) и края поглощения определяемого элемента. Для Pb L_{III} — края поглощения длина волны равна 0,95 Å.

В нашем случае в качестве эффективной длины волны возбуждающего первичного излучения принята $\lambda_1 = 0,85$ Å. Длина волны флуоресцентного излучения Pb La $\lambda_{\text{Pb}} = 1,175$ Å. Значения соответствующих ли-

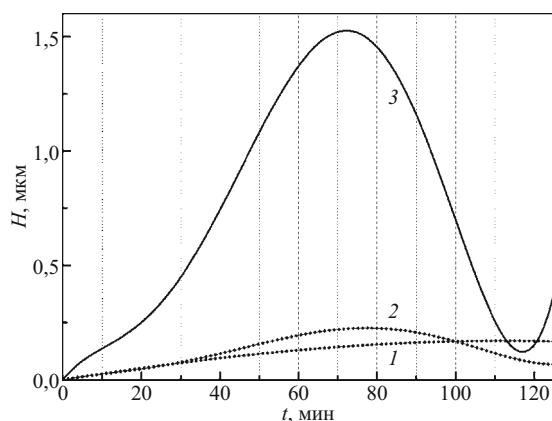


Рис. 1. Зависимость толщины слоя H свинца от времени t для различных концентраций PbCl_2 в растворе соляной кислоты: 1, 2, 3 — C равно 0,05, 0,1, 0,5 мМ соответственно

нейных коэффициентов ослабления взяты из работы [11]:

$$\mu_1^{\text{Pb}} = \mu_{m1}^{\text{Pb}} \rho_{\text{Pb}} = \mu^{\text{Pb}} (\lambda_1) = 1,4 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1};$$

$$\mu_{\text{Pb}}^{\text{Pb}} = \mu_{m\text{Pb}}^{\text{Pb}} \rho_{\text{Pb}} = \mu^{\text{Pb}} (\lambda_{\text{Pb}}) = 1,3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}.$$

Здесь μ_{m1}^{Pb} и $\mu_{m\text{Pb}}^{\text{Pb}}$ — массовые коэффициенты ослабления в свинце первичного и флуоресцентного излучения Pb La ; ρ_{Pb} — плотность свинца.

Полученные результаты представлены в виде зависимости толщины слоя от времени осаждения свинца (рис. 1). Из приведенных данных следует, что зависимости толщины слоя свинца от времени осаждения для всех исследованных концентраций PbCl_2 являются немонотонными: сначала наблюдается нарастание толщины осажденного слоя свинца, а затем ее уменьшение. Причина такого поведения в настоящей работе подробно не исследовалась. Однако, исходя из данных, имеющихся в литературе [1], установленная выше закономерность может быть обусловлена тем, что образующийся слой свинца при увеличении времени экспозиции начинает видоизменяться, распределяясь на поверхности алюминия неравномерно.

Для образцов, приготовленных при концентрации $C = 0,5 \text{ мМ } \text{PbCl}_2$, на рис. 2 показаны наиболее характерные участки рельефа поверхности свинца, полученного с использованием растрового электронного микроскопа. Видно, что свинец на поверхности образует пористый слой. Темные и светлые участки (градации серого цвета) отражают углубления и «островки» возвышений на поверхности соответственно. Для определения объемного коэффициента упаковки использован графический редактор, с помощью которого вычислялись площади, имеющие различную степень покрытия. Средний размер частиц свинца определялся статистически усреднением значений размеров частиц на поверхности.

Пористый слой металла представляет собой гетерогенную (микронеоднородную) [10] структуру. В

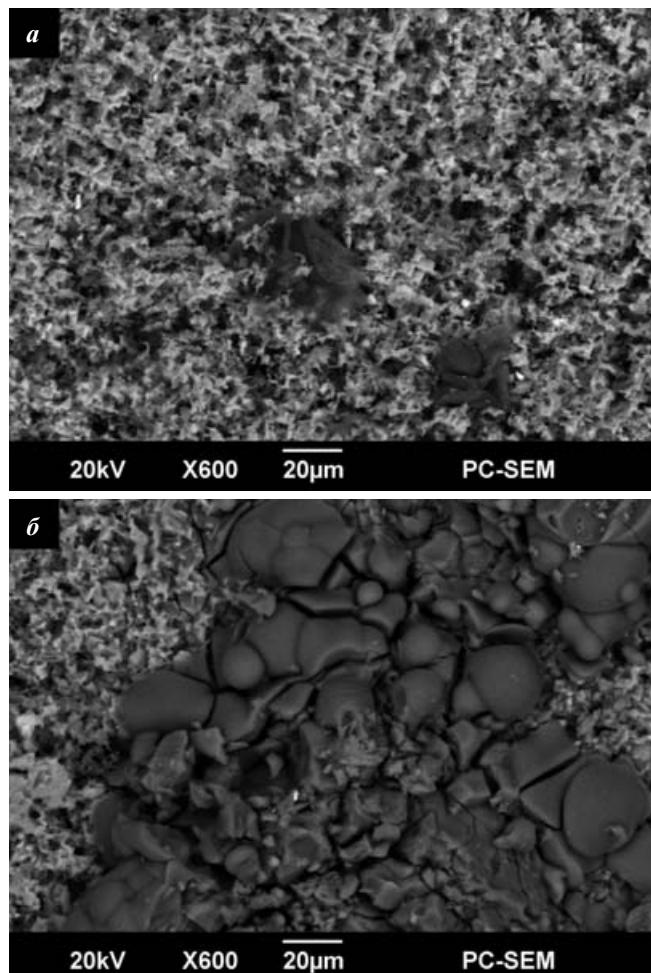


Рис. 2. Изображения во вторичных электронах, полученные на электронном микроскопе: а, б — время осаждения 30, 120 мин соответственно

процессе осаждения с определенного момента времени начинает преобладать образование кристаллообразных осадков. Это видно из сравнения рис. 2, а и б. Конгломераты свинца имеют слабую адгезию с поверхностью алюминия и осыпаются под действием выделяющегося при коррозии алюминия газообразного водорода. Уменьшение количества крупных частиц свинца на поверхности приводит к уменьшению средней толщины слоя свинца, измеренной рентгеноспектральным методом. Причина, по которой с определенного момента времени описанный выше процесс начинает превалировать над процессом равномерного осаждения защитного слоя, осталась невыясненной.

Для молярной концентрации $C = 0,05 \text{ мМ } \text{PbCl}_2$ в растворе соляной кислоты максимум толщины компактного защитного слоя достигается только к 110–120 мин процесса контактного обмена (см. рис. 1, кривая 1). При этих условиях максимальная толщина защитного слоя свинца достигает 0,17 мкм.

Для больших концентраций PbCl_2 $C = 0,1 \text{ мМ}$ и $C = 0,5 \text{ мМ}$ нарастание толщины компактного защитного слоя свинца наблюдается уже к 70–80 мин, после чего, как это следует из данных, приведенных

на рис. 1 (кривые 2, 3), имеет место довольно резкий спад. При этом максимальные значения толщины слоев свинца равны 0,23 и 1,5 мкм соответственно.

Для образцов, имеющих максимальные значения толщины защитных покрытий, исследована зависимость коэффициента торможения скорости коррозии ($K = j/j_{\text{н}}$) от концентрации PbCl_2 . Результаты представлены на рис. 3. В работе [2] дано объяснение кинетики процесса. Увеличение скорости анодной ионизации алюминия за счет восстановления катионов свинца и одновременное снижение скорости процесса анодной ионизации алюминия в результате образования осадка свинца на его поверхности могут быть причинами немонотонной зависимости коэффициента торможения скорости коррозионного процесса от концентрации катиона металла в растворе.

Несмотря на то, что по данным рентгеноспектральных измерений средняя оценка максимальной толщины защитного слоя возрастает с увеличением концентрации раствора, коэффициент торможения достигает максимального значения при $C = 0,1 \text{ мМ}$. Для концентраций PbCl_2 , больших 0,1 мМ, осадки свинца на поверхности алюминия распределяются все более неравномерно в виде конгломератов. При этом доля свинца на этих участках неоднородности возрастает по отношению к количеству металла, образующего защитный слой на поверхности алюминия. Это может объяснять уменьшение коэффициента торможения скорости коррозии ($K = j/j_{\text{н}}$) при больших концентрациях PbCl_2 .

Кроме того, при больших концентрациях процесс контактного осаждения плохо воспроизводился экспериментально. Образцы, приготовленные в одинаковых условиях, отличались значительно как по внешнему виду поверхности, так и по данным рентгеноспектральных измерений. Это может быть обусловлено нестабильным характером процесса осаждения и неравномерным распределением свинца на поверхности.

Таким образом, показана применимость рентгеноспектрального метода для экспрессного установления области устойчивой корреляции между условиями контактного осаждения свинца на поверхности алюминия и средней толщиной защитного слоя свинца, имеющего пористую (гетерогенную) структуру. Установлено, что для каждой концентрации исходного раствора есть своя времененная зависимость толщины осадка, которая имеет немонотонный характер. Это позволит в конкретных ситуациях и практически значимых условиях решать вопрос выбора концентрации исходного раствора и времени, которое необходимо затратить для получения требуемой толщины защитного слоя свинца.

Таким образом, приведенные результаты являются основой для последующих исследований с целью создания соответствующей методики определения усредненной по поверхности образца толщины защит-

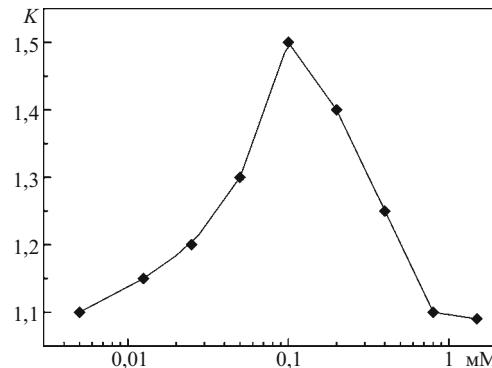


Рис. 3. Зависимость коэффициента торможения K от концентрации PbCl_2 в растворе соляной кислоты

ного слоя пористого покрытия. Последующие исследования должны включать измерения толщины покрытия известным способом, например с помощью электронной микроскопии или рентгеноспектрального анализа, и сравнение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев В. В., Бартенева О. И., Григорьев В. П. Кислотная коррозия алюминиевого сплава АД в условиях контактного осаждения свинца / Защита металлов. 2001. Т. 37. Вып. 4. С. 346 – 351.
- Бартенев В. В., Бартенева О. И. Кислотная коррозия алюминия в условиях контактного осаждения сурьмы / Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. Вып. 6. С. 650 – 655.
- Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. — М.: Физматгиз, 1959. — 366 с.
- Блохин М. А., Волков В. Ф. Определение толщин покрытий с помощью рентгеновского спектрометра КРФС-2 / Заводская лаборатория. 1961. Т. 27. № 9. С. 1110 – 1111.
- Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. — М.: Физматлит, 2007. — 240 с.
- Pistor Paul, Kotschau Immo, Grimm Alex, Jung Christian, Lauermann Iver, Lux-Steiner Martha Ch. and Fischer Christian-H. Extended soft X-ray emission spectroscopy: quantitative assessment of emission intensities / J. Synchr. Rad. 2010. Vol. 17. P. 791 – 798.
- Berry P. F., Furuta T., Rhodes J. R. Particle Size Effects in Radioisotope X-Ray Spectrometry / Adv. X-Ray Anal. 1969. Vol. 12. P. 612 – 632.
- Дуймакаев Ш. И., Тарнопольский М. Г., Шполянский А. Я., Мирошник Т. Н. К расчету интенсивности рентгеновской флуоресценции гетерогенного порошкового образца. II Всесоюзное совещание по рентгеноспектральному анализу / Тезисы докл. — Иркутск: изд. Ин-та геохимии СО АН СССР. 1989. — 5 с.
- Дуймакаев Ш. И., Смоленцева Т. И., Загородний В. В., Шполянский А. Я., Дуймакаева Т. Г., Карманов В. И. К расчету интенсивности рентгеновской флуоресценции гетерогенного порошкового образца / Заводская лаборатория. 1994. Т. 60. № 6. С. 19 – 22.
- Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
- National Institute of Standards and Technology, Scientific and Technical Databases, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>