

Л. А. ПИРОЖЕНКО, С. С. ПОЯРКОВА, к. ф.-м. н. А. П. ЩЕРБАНЬ,  
Ю. В. ГОРБЕНКО, к. ф.-м. н. А. В. РЫБКА

Украина, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

## ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ: ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА

*Разработаны новые составы и режимы для химического травления и пассивации поверхности высокочистых гранул Zn, Cd и Pb с использованием неводных растворов электролитов. Это позволило получить гранулы металлов с тонкими сплошными устойчивыми оксидными пленками, которые можно хранить в обычных условиях на протяжении длительного времени без изменения состояния поверхности. Показана возможность применения смеси глицерина с ДМФА в качестве охлаждающей жидкости в процессе получения гранул свинца.*

*Ключевые слова:* химическая пассивация, оксидные пленки, высокочистые металлы, гранулы, кадмий, цинк, свинец.

Металлы технической чистоты, которые получают для дальнейшего использования в различной форме (в виде чушек, стержней, фольги, листов, дроби, гранул, порошка и т. д.), покрыты самопассивирующей оксидной пленкой. Эта пленка в той или иной мере защищает металл от дальнейшего окисления и разрушения при длительном хранении в условиях свободного доступа воздуха, однако имеет свойство хемосорбировать влагу, углекислый газ и активные компоненты среды хранения. Для высокочистых металлов, таких как цинк, кадмий, свинец, используемых в качестве исходных компонентов при выращивании полупроводниковых и сцинтилляционных кристаллов (CdTe, CdZnTe, ZnSe, (Cd, Zn, Pb)WO<sub>4</sub>, (Cd, Zn, Pb)MoO<sub>4</sub> и др.), очень важным является надежность защиты их поверхности от окисления и сорбции примесей из атмосферы. Поскольку при синтезе материалов применение гранулированных исходных металлов позволяет достичь более равномерного распределения компонентов шихты, при выращивании монокристаллов с заданными свойствами требуется предварительное измельчение крупноразмерных слитков высокочистых компонентов и очистка химическим травлением. Комплексные процессы рафинирования и гранулирования высокочистых Cd, Zn и Pb были разработаны в ННЦ ХФТИ [1], достигнутая чистота кадмия и цинка составляла более 99,9999, а свинца — 99,9996 мас. %.

Процесс получения гранул Zn, Cd и Pb предполагает быстрое изменение агрегатного состояния материала из жидкого в твердое. При за-

твердевании объем металлов уменьшается на 2–6%, вследствие чего в их структуре, как правило, появляются макро- и микродефекты, увеличивающие вероятность разрушения металлической поверхности во время хранения. Во избежание этого рекомендуется дополнительная химическая обработка гранул, сочетающая полирующее травление с процессом пассивации [2, с. 29] и позволяющая хранить гранулы без специальных мер защиты в обычных условиях.

Химический метод пассивации заключается в использовании растворов, состав которых аналогичен полирующим и которые обеспечивают скорость образования защитной пленки в несколько раз выше скорости ее растворения. Зачастую в качестве защитных выступают оксидные пленки [3, с. 50]. Для рассматриваемых металлов активными окислительными компонентами травящих растворов могут быть азотная кислота, бихромат калия, перекись водорода, бром, хлор, йод и др. Для однородности травления на любом участке обрабатываемой поверхности используются как «мягкие» растворители, гарантирующие невысокую скорость реакции и обеспечивающие фиксируемый съем металла, так и более агрессивные «быстрые». Для получения полированной, гладкой поверхности время обработки в концентрированных водных «быстрых» травителях обычно ограничивается несколькими секундами. Для улучшения контроля процесса травления в раствор добавляется снижающий активность реагентов органический растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, для усиления полирующего эффекта — компонент с

повышенной вязкостью. При этом важно, чтобы продукты реакции хорошо растворялись в этих органических добавках. Использование органических растворителей для отмывки гранул после травления предотвращает процесс гидролиза продуктов окисления. Применение безводных травящих растворов зачастую меняет направление реакции, происходящей на поверхности металла, и способствует образованию тонкого защитного барьера, не содержащего окклюдируемую (скрытую) воду. Выдержка пассивированных гранул в свежих порциях органического компонента без доступа воздуха способствует созреванию прочных защитных слоев.

Поверхностная пленка должна быть максимально тонкой, сплошной, прочной, пластичной, обладать хорошей адгезией к металлу, коэффициенты термического расширения пленки и основного металла должны быть близки между собой.

Условие сплошности выполняется тогда, когда молекулярный объем химического поверхностного соединения больше объема металла, израсходованного на образование оксида. Это соотношение известно как фактор Пиллинга — Бедвордса, которое выражается следующим образом [3, с. 42]:

$$V_o/V_m = M_o \rho_m / (n A_m \rho_o) > 1, \quad (1)$$

где  $V_o$  — объем моля оксида;

$V_m$  — объем металла;

$M_o, \rho_o$  — молярная масса и плотность оксида;

$n$  — число молей металла, вступающих в реакцию при образовании одного моля оксида;

$A_m, \rho_m$  — атомная масса и плотность металла.

Сплошные и устойчивые пленки образуются при  $V_o/V_m = 1,2 - 1,6$ . При  $V_o/V_m < 1$  пленки получаются не сплошными, при  $V_o \gg V_m$  (более чем в 2,5 раза) значительное увеличение объема оксида может привести к растрескиванию и отслаиванию созданной пленки. Расчетные значения соотношения объемов оксида и израсходованного на его образование металла для Pb, Zn и Cd, при которых можно получить качественные пленки, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения  $V_o/V_m$ , при которых обеспечивается получение сплошных и устойчивых пленок

Металл	Оксид	$V_o/V_m$
Pb	PbO	1,28
	PbO <sub>2</sub>	1,39
	Pb <sub>2</sub> O	1,41
Cd	CdO	1,21
	Cd <sub>2</sub> O	1,13
Zn	ZnO	1,55

Для высокочистых кадмия, цинка и свинца особенности пассивации поверхности изучены недостаточно и требуют специфического подхода и дальнейших исследований. Целью данной работы является разработка оптимальных схем пассивации гранул этих металлов для повышения их устойчивости к атмосферной коррозии.

### Объекты и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали гранулы Cd и Zn чистотой 99,9999 мас. %, а Pb — 99,9996 мас. %, полученные комплексным дистилляционным методом глубокого рафинирования в вакууме [4–7] на специально разработанном устройстве. Гранулы каплевидной формы диаметром 3–5 мм и длиной 4–6 мм получали путем прокапывания жидкого металла в контейнер с охлаждающей жидкостью (дистиллированной водой) температурой 25–40°C [1].

Для приготовления травящих растворов использовали дистиллированную и бидистиллированную воду, кислоты и растворители квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.». Содержание указанных компонентов выражалось в нормальности (N) либо в объемных процентах.

Измерение размеров гранул для определения толщины стравленной поверхности производилось с помощью микрометра МКЦ (5)-25-0,001. Металлографический контроль состояния поверхности проводили с помощью микроскопов МБС-9 и MTU253. Качество полученных пассивирующих пленок контролировалось каждые пять дней на протяжении двух месяцев и затем один раз в месяц.

Отметим, что для синтеза полупроводниковых монокристаллов наиболее приемлемыми являются тонкие невидимые пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм. При проверке устойчивости к атмосферной коррозии оксидных пленок, созданных на гранулах Cd, Zn и Pb, учитывалось, что цвет побежалости свидетельствует о том, что их толщина достигает 40–500 нм, а видимой пленка становится при толщине свыше 500 нм [8–11].

### Полученные результаты и их обсуждение Zn

Цинк относится к группе металлов повышенной термодинамической нестабильности, но при этом обладает прекрасной коррозионной стойкостью в воздушной атмосфере и в большинстве естественных водных сред. В сухом воздухе на поверхности цинка адсорбированный слой кислорода быстро превращается в оксид цинка. Влага, углекислый газ, химические примеси в составе воздуха способствуют возникновению малорастворимых карбонатов, гидрокси-

сей, сульфидов, упрочняющих образовавшуюся пленку на поверхности металла даже на участках со структурными дефектами.

В процессе получения гранул расплавленные капли цинка контактируют с дистиллированной водой, содержащей растворенный кислород. Пассивирующий слой в этом случае содержит кроме оксидов еще и малорастворимую гидроксид цинка. Решающую роль в создании слоя играет чистота используемой воды, уровень ее pH и температура. Поскольку присутствие следов Cu, Sb, Mg, Ca может привести к адсорбции этих веществ оксидом цинка, в качестве охлаждающей жидкости использовали свежеприготовленную бидистиллированную воду.

Коррозионная устойчивость Zn сильно зависит от температуры. В температурном интервале 65–70°C дистиллированная вода способствует изменению природы защитной пленки. При более низкой температуре образовавшийся в начальной стадии оксид цинка сохраняет признаки студенистости с хорошей адгезией к поверхности гранул. При температуре воды около 70°C структура пленки приобретает зернистый кристаллический характер и адгезия ухудшается [2, с. 217; 8, с. 166]. При более высокой температуре в воде резко уменьшается содержание кислорода, и при 95°C и выше образуется плотная пленка с высокими защитными свойствами.

При необходимости длительного хранения получаемых гранул цинка в нормальных условиях возможна дополнительная их обработка, обеспечивающая пассивацию с ничтожно малой толщиной оксидного слоя.

Рекомендуемые реагенты, кроме традиционных кислот для придания блеска, устойчивости к коррозии и пластичности полученных защитных слоев, содержат поверхностно-активные вещества, ингибиторы травления и водорастворимые полимеры для увеличения вязкости растворов [4, с. 384; 5, с. 432–437; 6, с. 88]. Стойкость цинка в атмосферных условиях значительно увеличивается в результате пассивирования в хроматных или иных растворах. В связи с экологической опасностью хроматов разработаны пассивирующие конверсионные покрытия на основе соединений с Al, Ni, Mo [12]. Однако в случае металлов особой чистоты подобные составы неприменимы, поскольку оксиды, образованные на поверхности, содержат хемосорбированные следы компонентов травителя.

При пассивации поверхности высокочистых металлов важным является как удаление существующей загрязненной оксидной пленки, образующейся при гранулировании, так и создание новой стабильной пассивирующей оксидной

пленки, обеспечивающей отсутствие загрязнения компонентами травителя.

Для Zn высокой чистоты рекомендуется обработка в дымящейся азотной кислоте в течение 5–10 с [13, с. 224]. В качестве ингибитора травления нами предложено использовать отмывочный раствор тиомочевины, что позволяет быстро прекратить химическую реакцию на поверхности и получить стабильную пассивную пленку. Конечным этапом является отмыв образцов в изопропанол для удаления следов воды.

Обработка гранул Zn в более «медленном» растворе 10N HNO<sub>3</sub> в диметилформамиде (ДМФА) гарантирует появление зеркально-полированной пассивированной поверхности. При длительности травления от 20 до 40 с сглаживается мелкий рельеф поверхности и обеспечивается образование тонкого прозрачного защитного слоя, устойчивого к потускнению (воздушной коррозии) в течение более 60 дней (рис. 1). Более высокое содержание ДМФА в растворе приводит к появлению зернистой структуры при сохранении зеркального блеска гранул (рис. 2).

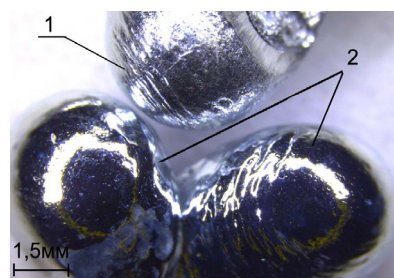


Рис. 1. Гранулы цинка без пассивирующей пленки (1) и с пленкой, химически нанесенной после гранулирования (2)

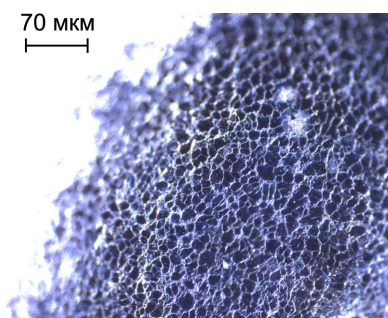


Рис. 2. Зернистая структура поверхности гранул цинка

Ранее хороший результат был получен нами для полученного в инертной атмосфере аргона монокристаллического Zn особой чистоты при пассивации образцов в более «медленном» бромвыделяющем травителе на основе HNO<sub>3</sub>:HBr:ЭГ (этиленгликоль) (10:50:40) с от-

мывкой в ДМФА. Стабильность полученной поверхности, независимо от механических дефектов, сохранялась на протяжении четырех лет хранения в обычных условиях. Такую же схему обработки применяли и для гранулированного Zn. Время обработки может варьироваться от 20 до 60 с в зависимости от степени рельефности гранул.

### Cd

В процессе получения гранул кадмия нужно учитывать то, что его способность к самопассивации невелика. Защитные свойства пленки, произвольно образующейся на поверхности гранул, сохраняются всего два-три дня, а далее идет ее наращивание продуктами атмосферной коррозии в виде гидрокарбонатов.

В процессе исследования различных пассивирующих составов для Cd были отобраны растворы на основе  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Добавка органических растворителей обеспечивает более стабильное протекание процесса пассивации. Действие травителя не прекращается немедленно после изъятия образца из раствора. Правильный выбор растворов для отмывки обеспечивает устойчивость образующейся пассивирующей пленки.

Исследован процесс травления гранул Cd в растворе 7N  $\text{HNO}_3$  в ацетоне. Использование ацетона в качестве промывной жидкости обеспечивает сохранение полученной блестящей полированной поверхности не более семи дней, а отмывка после травления в ДМФА гарантирует устойчивость блеска и сплошность полученной пленки в течение 70 дней и более. Аналогичный результат достигается при использовании более «медленного» бромвыделяющего травителя  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HBr}:\text{ЭГ}$  (6:54:40). Время травления может быть увеличено до 60–90 с в зависимости от степени дефектности поверхности гранул.

На рис. 3 показано состояние поверхности образца «свидетеля» (1) и пассивированных гранул Cd в различных растворах (2, 3) после хранения в течение 60 дней на воздухе.

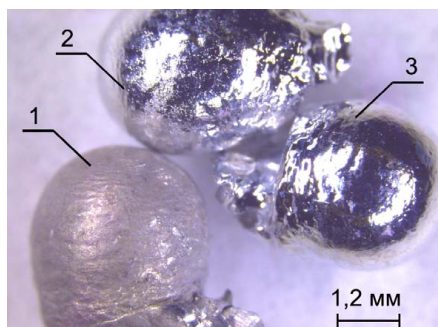


Рис. 3. Гранулы кадмия без пассивации (1) и пассивированные в растворе 7N  $\text{HNO}_3$  в ацетоне (2) и в бромвыделяющем травителе (3) после 60 дней хранения

### Pb

Хорошая коррозионная стойкость свинца при хранении в обычных условиях объясняется формированием на его поверхности сравнительно толстых, прочно связанных с металлом пленок, представляющих собой продукты коррозии. Самопроизвольно возникающий защитный слой мало зависит от примесей в свинце и от степени его чистоты. Исключение составляют Zn и Bi, которые ускоряют атмосферную коррозию при хранении.

Обычно химическая пассивация свинца достигается созданием на его поверхности защитных пленок на основе малорастворимых соединений ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$  и т. п.), позволяющих расширять возможности эксплуатации свинцовых изделий в различных условиях.

Авторы [8, 14] исследовали качество солевой и оксидно-гидроксидной пассивации Pb в зависимости от pH применяемых растворов, концентрации анионов, создающих нерастворимую пленку, условий дегидратации и старения полученных слоев. Было отмечено постепенное фазовое превращение таких пленок в оксиды переменного состава. Однако для высокочистого свинца такой способ пассивации применять нельзя.

Использование воды в качестве охлаждающей жидкости согласно предложенной в [1] схеме получения гранул свинца выдвигает определенные требования к ее составу, поскольку Pb корродирует в дистиллированной воде в присутствии кислорода и углекислого газа. Поверхность гранул, не прошедших дополнительную обработку, практически сразу, в течение двух-трех часов, покрывается черным бархатным налетом субоксида  $\text{Pb}_2\text{O}$ . Рентгенографические исследования показали, что это слой твердого раствора Pb в PbO.

В [15] исследованы процессы, протекающие в наноразмерной пленке PbO, при различных значениях ее толщины (10–140 нм), интенсивности и времени воздействия света. Показано, что оксид свинца, сформированный на поверхности металла при облучении световыми волнами различной длины, восстанавливается в течение 1–160 мин с образованием нестехиометрических оксидов Pb–PbO. Увеличение толщины пленок свыше 60 нм приводит к замедлению фотостимулированного восстановления. Цвет окисленной поверхности постепенно приобретает желтовато-оранжевые оттенки, характерные для оксидов свинца более высокой валентности:  $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ .

С учетом сказанного выше была поставлена задача создания на поверхности гранул высокочистого свинца прочных беспористых изолирующих

щих пленок с повышенной стойкостью к атмосферной коррозии.

Наилучшими оксидными пассиваторами в кислой среде являются сильные окислители в сочетании с мягкими растворителями оксидов. В качестве полирующе-пассивирующего раствора был опробован известный «быстрый» травитель Уорнера  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$  с отмывкой в воде [13, с. 203; 16, с. 92]. После травления поверхность металла оставалась блестящей около одного часа. Продолжительность травления составляла несколько секунд при трех-четырёхкратном окутании. Вместо обычно рекомендуемой дополнительной обработки в растворах мыла, жирных органических кислотах нами была применена отмывка с использованием концентрированной азотной кислоты для первого ополаскивания, при которой происходит пассивация очищенной полированной поверхности Рв. Для сохранения пассивирующей пленки дальнейшая отмывка водой исключается, а наилучший результат достигается многократным ополаскиванием гранул в метаноле.

Применение такой схемы пассивирования поверхности слитков высокочистого археологического свинца [6] обеспечило сохранение полированной поверхности, не тускнеющей в течение четырех лет.

Особенностью Рв является возможность его взаимодействия с глицерином. В результате взаимодействия оксида свинца с безводным глицерином возникает слой глицерата свинца. Схватывание такого гелеобразного соединения происходит в течение 30–40 мин, а через несколько часов образуется твердый газо- и водонепроницаемый слой с высокой механической прочностью. Глицерин является хорошим растворителем многих соединений свинца. Его присутствие в составе травителей создает среду повышенной вязкости, усиливает полирующий, сглаживающий эффект, при этом происходит замедление скорости процесса травления, что облегчает проведение контроля поверхности [16, с. 284].

Сложный травитель на основе  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCOOH}$  с добавкой глицерина (10:60:20:10) позволяет получить полированную поверхность гранул Рв, не тускнеющую в течение примерно 30 дней. При использовании для удаления следов реактива с поверхности гранул инертного апротонного растворителя ДМФА происходит слабое селективное травление, выявляющее первичную литую структуру гранул. Если же в качестве первой промывочной жидкости используется смесь глицерина и ДМФА, зернистость

структуры не проявляется. Следует отметить, что в отличие от ранее рекомендованных схем травления с понижением температуры процесс пассивации проводился при комнатной температуре, а продолжительность выдержки гранул в растворе была больше в 2,5–3 раза. Число обработок с промежуточной отмывкой в ДМФА может составлять 3–5 раз в зависимости от сложности удаляемого рельефа поверхности гранул.

На рис. 4 приведена фотография поверхностей образца-свидетеля и полированных-пассивированных в разработанном травителе гранул по истечении 30 дней хранения.

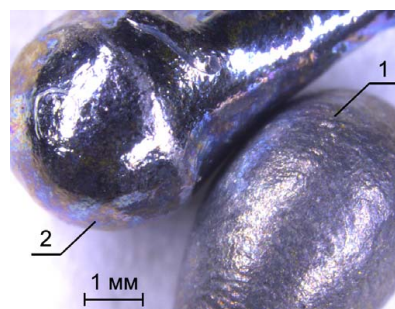


Рис. 4. Гранулы свинца без пассивации (1) и пассивированные (2, 3) после 30 дней хранения

Особенностью разработанного состава травителя является его чувствительность к чистоте обрабатываемого свинца. При одинаковых режимах обработки (состав травящей смеси, температура, время травления, кратность отмывки) свинец технической чистоты (99,96%) и свинец повышенной чистоты (99,9996%) различаются оттенками и яркостью полученных пассивирующих пленок. Микрогальванические поры менее чистого свинца с примесными элементами вызывают в поверхностном слое некоторую опалесценцию прозрачного оксида уже на десятый день, при хранении около 20 дней он приобретает желтоватый оттенок. Высокочистый свинец остается серебристо-серым в течение примерно 30 дней, а более продолжительная выдержка на воздухе приводит к уменьшению степени прозрачности оксидного слоя.

Проведенные исследования также показали возможность получения неокисляющихся при хранении более 50 дней гранул свинца при использовании раствора глицерина с ДМФА ( $\rho = 1,17$ ) в качестве охлаждающей жидкости. Специфическое взаимодействие свинца с глицерином способствует самопассивации гранул в момент их получения и позволяет отказаться от дополнительной химической обработки с сохранением качества антикоррозионной защиты. Были подобраны оптимальные соотношения глицери-

на и ДМФА в растворе, температурные и отмывочные режимы одновременной обработки больших количеств гранул свинца.

### Выводы

В результате проведенных исследований было предложено использовать органические растворы для химической пассивации высокочистых гранулированных Zn, Cd и Pb, что позволяет исключить гидролиз получаемых защитных пленок. Применение чистых по катионному и анионному составу органических растворителей в качестве промывной жидкости предотвращает хемосорбцию ионов, присутствующих в применяемой традиционно дистиллированной воде, что сохраняет исходную чистоту гранулированных металлов.

Разработанные составы травителей и режимы травления обеспечивают одновременное полирование и пассивацию поверхности высокочистых гранул Zn, Cd и Pb. Выравнивание неоднородностей рельефа поверхности гранул в сочетании с глубокой очисткой и отмывкой в органических растворителях способствует формированию тонких и пластичных защитных слоев оксидов, устойчивых к атмосферной коррозии.

Химическая пассивация позволяет в обычных условиях и без специальных мер защиты хранить более полугодом гранулы Zn и Cd и около одного месяца гранулы Pb без изменения состояния их поверхности. Применение смеси глицерина с диметилформамидом в качестве охлаждающей жидкости в процессах получения гранул Pb обеспечивает самопассивацию поверхности металла, что позволяет исключить дополнительную пассивацию с сохранением качества коррозионной защиты.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В. и др. Получение высокочистых гранулированных металлов: кадмия, цинка, свинца // Технология и конструирование в

электронной аппаратуре. — 2017. — №1–2. — С. 55–60. <http://dx.doi.org/10.15222/TKЭА2017.1-2.55>

2. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. — Москва: Физматлит, 2006.

3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. — Москва: Металлургия 1986.

4. Щербань А.П. Получение высокочистых металлов для производства низкофонового сцинтилляционных детекторов редких событий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2011. — № 6 (19). — С. 3–10.

5. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Danevich F.A. et al. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators // Functional materials. — 2011. — Vol. 18, N 1. — P. 121–127.

6. Бойко Р.С., Вирич В.Д., Даневич Ф.А. и др. Глубокая очистка археологического свинца // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47, № 6. — С. 722–726.

7. Пат. 94547 України. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі / Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, Д.О. Солопихін. — 2011. — Бюл. № 9.

8. Шраер Л.Л. Коррозия: Справочник. — Москва: Металлургия, 1981.

9. Сангвал К. Травление кристаллов. — Москва: Мир, 1990.

10. Гальванотехника. Справочник / Под ред. А.М. Гинберга и др. — Москва: Металлургия, 1987.

11. Липкин Я.Н., Бершадская Т.М. Химическое полирование металлов. — Москва: Машиностроение, 1988.

12. Ануфриев Н.Г. Электрохимическая оценка защитной способности конверсионных покрытий на цинке // Коррозия: материалы, защита. — 2010. — № 11. — С. 32–37.

13. Смитлз К. Дж. Металлы: Справочник. — Москва: Металлургия, 1980.

14. Экилик В.В., Тихомирова К.С., Бережная А.Г. Анодное растворение и пассивация свинца в растворах сульфата натрия // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 302–310.

15. Суровой Э.П., Бин С.И., Борисова Н.В. Восстановление наноразмерных слоев оксида свинца под действием света // Коррозия: материалы, защита. — 2009. — № 11. — С. 1–5.

16. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справочник. — Москва: Металлургия, 1988.

*Дата поступления рукописи  
в редакцию 20.07 2017 г.*

Л. О. ПИРОЖЕНКО, С. С. ПОЯРКОВА, О. П. ЩЕРБАНЬ, Ю. В. ГОРБЕНКО, О. В. РИБКА

Україна, Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,

E-mail: rybka@kipt.kharkov.ua

## ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНИ ВИСОКОЧИСТЫХ ГРАНУЛЬОВАНИХ МЕТАЛЛОВ: КАДМИЙ, ЦИНКУ, СВИНЦЮ

*Розроблено нові режими хімічного травлення і пасивації поверхні високочистих гранульованих Zn, Cd і Pb з використанням неводних розчинів електролітів. Це дозволило отримати гранули металів з тонкими суцільними стійкими оксидними плівками, які можна зберігати в звичайних умовах протягом тривалого часу без зміни стану поверхні. Показано можливість застосування суміші глицерину з ДМФА як охолоджуючої рідини в процесі отримання гранул свинцю.*

*Ключові слова: хімічна пасивація, оксидні плівки, метали високої чистоти, гранули, кадмій, цинк, свинець.*

## SURFACE PASSIVATION OF HIGH PURITY GRANULAR METALS: ZINC, CADMIUM, LEAD

For the high purity metals (99.9999%), such as zinc, cadmium, and lead, which are widely used as initial components in growing semiconductor and scintillation crystals ( $CdTe$ ,  $CdZnTe$ ,  $ZnSe$ ,  $(Cd, Zn, Pb)WO_4$ ,  $(Cd, Zn, Pb)MoO_4$  et al.), it is very important to ensure reliable protection of the surface from oxidation and adsorption of impurities from the atmosphere. The specific features of surface passivation of high purity cadmium, lead and zinc are not sufficiently studied and require specific methodologies for further studies. The use of organic solutions in the schemes of chemical passivation of the investigated metals avoids hydrolysis of the obtained protective films. The use of organic solvents with pure cation and anion composition as the washing liquid prevents chemisorption of ions present in the conventionally used distilled water. This keeps the original purity of the granular metals.

Novel compositions of etchants and etching scheme providing simultaneous polishing and passivation of high purity granular Zn, Cd and Pb are developed. Chemical passivation allows storing metals in the normal atmospheric conditions for more than half a year for Zn and Cd and up to 30 days for Pb without changing the state of the surface. The use of the glycerol-DMF solution in the processes for obtaining Pb granules provides self-passivation of metal surfaces and eliminates the additional chemical processing while maintaining the quality of corrosion protection.

**Keywords:** chemical passivation, oxide films, high-purity metals, granules, cadmium, zinc, lead.

## REFERENCES

1. Shcherban A.P., Kovtun G.P., Gorbenko Y.V., Solopikhin D.A., Virich V.D., Pirozhenko L.A. Production of high purity granular metals cadmium, zinc and lead. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2017, no. 1-2, pp. 55-60. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2017.1-2.55> (Rus)
2. Semyonov I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A. V. *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and corrosion protection]. Moscow, FIZMATLIT, 2006, 376 p. (Rus)
3. Tomashov N.D., Chernova G.P. *Teoriya korrozii i korrozionnostoykiye konstruksionniye splavy* [Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1986, 359 p. (Rus)
4. Shcherban A.P. [Obtaining high purity metals for low background scintillating detectors of rare events]. *Problems of atomic science and technology. Ser. Vacuum, Pure Materials, Superconductors*, 2011, no. 6 (19), pp. 3-10. (Rus)
5. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Danevich F.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators. *Functional materials*, 2011, vol. 18, no. 1, pp. 121-127.
6. Boiko R.S., F.A. Danevich, G.P. Kovtun, Dovbush T.I., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Nisi S., Samchuk A.I., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P. Ultrapurification of archaeological lead. *Inorganic Materials*, 2011, Vol. 47, no. 6, pp. 645-648.
7. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A. *Prystriy dlya raphinuвання металів дистильованими в вакуумі* [A device for refining metals by distillation in a vacuum]. Patent Ukraine, no 94547, Bul. 9, 2011. (Ukr)
8. Shraer L.L. *Korroziya: Spravochnik* [Corrosion: Reference book]. Moscow, Metallurgiya, 1981, 632 p. (Rus)
9. Sangval K. *Travleniye kristallov* [Etching of crystals]. Moscow, Mir, 1990, 492 p. (Rus)
10. *Galvanotekhnika: Spravochnik* [Electroplating. Reference book]. Ed. by A.M. Ginberg et al. Moscow, Metallurgiya, 1987, 735 p. (Rus)
11. Lipkin Ya. N., Bershadsckaya T. M. *Khimicheskoye polirovaniye metallov* [Chemical polishing of metals]. Moscow, Машиностроение, 1990, 112 p. (Rus)
12. Anufriev N.G. [Electrochemical evaluation of the protective ability of conversion coatings on zinc]. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2011, no. 11, pp. 32-37. (Rus)
13. Smitls K. J. *Metally: Spravochnik* [Metals. Reference book]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 447 p. (Rus)
14. Ekilik V. V., Tikhomirova K. S., Berezhnaya A. G. Anodic dissolution and passivation of lead in sodium sulfate solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 47, no. 3, 354. <https://doi.org/10.1134/S207020511103004X>
15. Surovoi E.P., Bin S.V., Borisova N.V. Reduction of nanosize lead oxide layers under light action. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2009, no. 11, pp. 1-5. (Rus)
16. Bekkert M., Klemm Kh. *Sposoby metallograficheskogo travleniya: Spravochnik* [Methods of metallographic etching: Reference book]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 400 p. (Rus)