

*А.С. КАКАРЕКА, О.Н. ВРУБЛЕВСКАЯ, Т.Н. ВОРОБЬЕВА*

## **ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК Ni–W–P И Ni–P НА АЛЮМИНИЙ КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ АЛЮМИНИЯ ОТ КОРРОЗИИ**

The method of corrosion protection of aluminium in sodium chloride solution has been suggested providing electroless deposition of Ni–W–P (nickel – 87,3 at. %, tungsten – 7,8 at. %, phosphorus – 4,9 at. %) and Ni–P (nickel – to 77 at. %, phosphorus – to 23 at. %) alloys from hypophosphite-citrate-glycine (Ni–W–P) and hypophosphite-acetate (Ni–P) electrolytes. Ni–W–P coatings 1,0÷1,2  $\mu\text{m}$  thick consisting of close-packed grains about 1  $\mu\text{m}$  in size appeared to be especially effective in retarding aluminium corrosion. The important property of protective films under investigation is their nonporosity in spite of a rather small thickness. A sufficient displacement of the anodic oxidation potential (1000 mV to the positive side) and a decrease in the current of anodic dissolution for more than one order when aluminium samples are covered with these coatings has been established.

Изделия из алюминия и алюминиевых сплавов характеризуются относительно высокой коррозионной устойчивостью на воздухе, во влажной атмосфере, в пресной воде даже при высоких темпера-

турах (до 180 °С). На скорость коррозии алюминия и его сплавов не оказывают заметного влияния сернистый газ, сероводород, аммиак. Вместе с тем в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , разрушающих защитную пленку оксида алюминия, скорость коррозии существенно возрастает [1–3]. Особенно велики потери от коррозии в средах с хлорид-ионами (например, при эксплуатации автотранспорта, водных судов, самолетов).

Для защиты алюминиевых изделий от коррозии используют анодирование, фосфатирование, осаждение из растворов металлических покрытий, нанесение красок или лаков. Наиболее часто используют анодирование, хотя этот метод имеет ряд существенных недостатков, в частности, получаемая анодная пленка является хрупкой и неустойчивой в кислой и щелочной среде [3]. Достаточно распространенная так называемая цинкатная обработка – контактное осаждение тонкой пленки цинка [4] – самостоятельно не используется, но она необходима для последующего электрохимического осаждения других металлов.

Непосредственное химическое или электрохимическое осаждение металлов на изделия из алюминия затруднено в связи с наличием легко формирующейся на его поверхности пленки оксида алюминия, а также с растворением алюминия как активного металла и в кислых, и в щелочных средах. В результате коррозия начинается раньше, чем осаждение защитной пленки. Отрицательную роль играет также выделение водорода, восстанавливаемого из воды либо алюминием, либо восстановителем в растворах химической металлизации, либо электрическим током, которое происходит на алюминии с малым перенапряжением [4]. Вместе с тем безэлектролизное (с использованием реакций химического восстановления или контактного вытеснения) осаждение металлических покрытий – один из перспективных методов защиты от коррозии, поскольку позволяет получать практически беспористые, однородные по толщине покрытия на деталях сложного профиля [2, 5].

Авторами данной статьи ранее был предложен способ непосредственного химического осаждения на алюминиевые подложки пленок Ni–P из слабокислого гипофосфитно-ацетатного раствора, причем эти пленки после специфической окислительной обработки достаточно эффективно защищали алюминий от атмосферной коррозии [6, 7].

В настоящей работе предпринята попытка повышения коррозионной устойчивости алюминия путем непосредственного бесподслоного химического осаждения на алюминий тонких пленок Ni–W–P или для сравнения Ni–P, которые в принципе можно использовать не только в качестве подслоя для электрохимического осаждения других металлов, но и как самостоятельные функциональные покрытия.

#### Методика эксперимента

Покрытия Ni–W–P и Ni–P получали методом химического осаждения на алюминиевые пластины (99,9 % Al) из гипофосфитных растворов, состав которых был подобран в ходе обширного поискового эксперимента. Для осаждения пленок сплава Ni–W–P использовали модифицированный авторами настоящей статьи раствор, сходный с рекомендуемым в [8–12], следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{NiSO}_4$  – 0,15,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,15, цитрат натрия – 0,15, глицин – 0,45,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  – 0,25; рабочая температура электролита –  $60 \pm 2$  °С. Толщину пленок Ni–W–P варьировали в пределах  $0,5 \div 2,0$  мкм. Согласно результатам исследования методом микрорентгеноспектрального анализа (сканирующий микроскоп LEO 1420, приставка RONTEC) в состав пленок входили, ат. %: никель – 87,3 вольфрам – 7,8 и фосфор – 4,9.

Пленки Ni–P аналогичной толщины состава, ат. %: никель – до 77 и фосфор – до 23 осаждали из слабокислого гипофосфитно-ацетатного раствора при  $85 \pm 5$  °С согласно рекомендациям работы [6].

Алюминиевые пластины перед осаждением пленок обрабатывали 10 % раствором NaOH для удаления пассивного слоя оксида алюминия и обеспечения контактного осаждения никеля, который затем выполнял функцию катализатора окисления гипофосфит-ионов.

Коррозионные испытания проводили двумя способами. *Первый способ.* Гравиметрически оценивали унос массы образцов в результате их обработки в 10 % водном растворе хлорида натрия при комнатной температуре в течение 24 ч. Испытание проводили не менее пяти раз, причем повторяли опыты по осаждению пленок. Относительная погрешность эксперимента составила  $\pm 5$  %. Площадь алюминиевых пластин в каждом опыте составляла 50 см<sup>2</sup>, чувствительность аналитических весов –  $5 \cdot 10^{-5}$  г. Экспериментально определяемый унос массы более чем на два порядка превышал минимально определяемую с помощью весов величину. Для удаления следовых количеств гидроксхлоридов образцы после коррозионных испытаний перед взвешиванием промывали концентрированной азотной кислотой и водой. Гравиметрический метод коррозионных испытаний алюминия и его сплавов обработкой в растворе хлорида натрия рекомендован государственным стандартом (ГОСТ 9.913-90).

*Второй способ.* Коррозионное поведение сплавов исследовали также путем изучения анодных потенциодинамических кривых аналогично [14–16]. Подобный способ довольно распространен, поскольку окисление металла (сплава, биметаллической системы) представляет собой один из парциальных коррозионных процессов, от которого зависит устойчивость системы к коррозии (процессам окисления). Более того, именно анодное поведение металла, а не катодное восстановление окислителя определяется фазовым составом и микроструктурой пленок. Электрохимические измерения проводили в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке со вспомогательным платиновым электродом, хлорсеребряным электродом сравнения в 10 % водном растворе хлорида натрия. В качестве рабочих электродов использовали алюминий и алюминий с осажденными покрытиями состава Ni–P и Ni–W–P. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с, что, как правило, рекомендуется для решения задач, аналогичных поставленным в данной работе [12, 13]. Коррозионной средой являлся водный раствор хлорида натрия, в котором алюминий наиболее подвержен коррозии, а никель практически не растворяется. Данный факт подтвержден в ходе испытаний образцов медной фольги, покрытой пленками химически осажденного сплава Ni–P и электрохимически осажденного никеля толщиной ~ 10 мкм.

Морфологию поверхности покрытий Ni–P и Ni–W–P и алюминия до и после коррозионных испытаний изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора LEO 1420.

**Результаты эксперимента**

В табл. 1 представлены данные по уменьшению массы образцов в результате обработки в 10 % растворе NaCl, из которых следует, что наиболее устойчивы к коррозии пластины алюминия, покрытые пленками Ni–W–P толщиной 0,6÷1,2 мкм. В случае пленок Ni–W–P толщиной 1,8 мкм унос массы образцов больше: цифры сопоставимы с характерными для коррозии алюминиевых пластин в отсутствие защитных пленок. Результаты свидетельствуют о защитной способности пленок Ni–W–P лишь в узком интервале их толщины ~ 1,2±0,2 мкм, что может быть обусловлено спецификой микроструктуры пленок и структурными перестройками в процессе их роста.

Таблица 1

**Унос массы образцов алюминия и алюминия с покрытиями Ni–P и Ni–W–P в результате обработки в 10 % растворе хлорида натрия в течение 24 ч**

Покрытие	Толщина покрытия, мкм	Унос массы образца, г/см <sup>2</sup>	Унос массы, %
Алюминий	–	1,83·10 <sup>-4</sup>	0,10
Ni–P	1,0	2,56·10 <sup>-4</sup>	0,15
Ni–W–P	0,6	1,65·10 <sup>-4</sup>	0,09
Ni–W–P	1,2	1,37·10 <sup>-4</sup>	0,08
Ni–W–P	1,8	1,81·10 <sup>-4</sup>	0,10

Примечание. Относительная погрешность эксперимента – 5 %.

Согласно данным табл. 1, пленки Ni–P толщиной 1 мкм не выдерживают испытаний (24 ч) в растворе хлорида натрия. Более того, унос массы алюминия при наличии этих пленок оказывается в полтора раза большим, чем в их отсутствие. Данный факт, по-видимому, может быть обусловлен пористостью тонких пленок Ni–P, проникновением электролита сквозь поры и формированием на границе раздела Al–Ni гальванопары, в связи с чем усиливается окисление более электроотрицательного металла алюминия с переходом его в раствор.

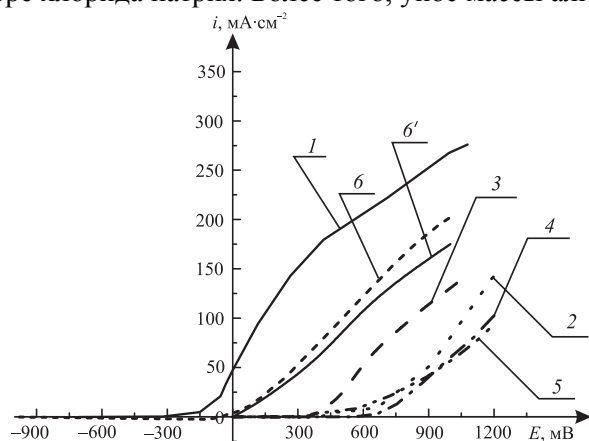


Рис. 1. Анодные ветви вольт-амперных кривых, характеризующих растворение алюминиевой подложки: 1 – без покрытия; 2 – с покрытием Ni–P толщиной 1,0 мкм; 3, 4 и 5 – с покрытием Ni–W–P толщиной 0,5, 1,0 и 1,8 мкм. Кривая 6 соответствует поведению электрода из электрохимически осажденного никеля (толщина покрытия 50 мкм) [13], 6' – металлургического никеля

На рис. 1 приведены вольт-амперные кривые, характеризующие анодное окисление в растворе NaCl алюминиевых электродов с покрытиями Ni–P, Ni–W–P и в их отсутствие. Из рис. 1 видно, что окисление алюминия начинается при потенциале E = –320 мВ, в то время как при наличии пленок Ni–P, Ni–W–P толщиной 0,5÷1,8 мкм потенциал начала окисления сильно смещен в положительную область и находится в пределах от +320 до

+560 мВ в зависимости от состава и толщины пленок. Токи анодного окисления алюминия и алюминия с защитными пленками  $i$  равномерно увеличиваются с ростом потенциала, что может косвенным образом свидетельствовать об отсутствии явления пассивации продуктами коррозии.

Токи анодного окисления в широкой области потенциалов вплоть до 1000 мВ и более в случае алюминия с пленками Ni-P и Ni-W-P существенно (в  $3\div 15$  раз) ниже, чем в случае алюминия (табл. 2). Наибольший сдвиг потенциала начала анодного окисления в положительную область и наименьшие токи анодного окисления характерны для алюминия, покрытого пленками Ni-W-P толщиной 1,0 мкм, что согласуется с максимальной устойчивостью этих образцов к растворению (см. табл. 1).

Таблица 2

**Потенциалы начала растворения и плотность анодного тока растворения алюминия и алюминия с покрытиями Ni-P, Ni-W-P и Ni [13]**

Характеристика образца	Al	Алюминиевая подложка с покрытием				
		Ni-P	Ni-W-P	Ni-W-P	Ni-W-P	Ni [13]
Толщина покрытия, мкм	–	1,0	0,5	1,0	1,8	50
Потенциал начала окисления, мВ	–320	400	320	650	330	–60
Плотность тока анодного растворения при потенциале 800 мВ, $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ (произвольно выбранный потенциал)	230	30	90	15	25	160

Отметим, что, по данным вольтамперометрического исследования, не только Ni-W-P, но и пленки Ni-P толщиной 1 мкм выполняют функцию защиты алюминия от коррозии, вызывая смещение потенциала начала анодного окисления и уменьшение анодного тока, хотя и в меньшей мере, чем пленки Ni-W-P такой же толщины (см. табл. 2).

Данный факт несколько противоречит описанным результатам гравиметрических исследований, свидетельствующим об интенсификации растворения алюминия, покрытого пленкой Ni-P. Объяснить такое расхождение можно тем, что коррозионные испытания по уносу массы образцов были значительно более длительными, чем электрохимический эксперимент, а скорость растворения алюминия зависит от площади его поверхности, доступной электролиту. Эта площадь зависит от длительности испытаний и микроструктуры защитных покрытий. Возможно, что при длительных коррозионных испытаниях растворение алюминия происходит сквозь поры и микротрещины защитного покрытия, распространяясь под него, в то время как на начальных стадиях пленки Ni-P защищают алюминий.

Важно подчеркнуть, что пленки Ni-W-P и Ni-P существенно более устойчивы к процессам анодного окисления, чем металлургический или электрохимически осажденный никель. Об этом свидетельствует тот факт, что потенциал начала анодного окисления исследуемых пленок смещен в положительную область, а токи их анодного растворения не менее чем вдвое ниже, чем в случае никеля (см. рис. 1, табл. 2). Данное сопоставление позволяет продемонстрировать не только защитное действие пленок, но и их более высокую коррозионную устойчивость по сравнению с электрохимически осажденным никелем (в условиях, когда подложка не оказывает влияние на анодное окисление образцов).

На рис. 2 представлены СЭМ-фотографии поверхности подложек из алюминия и алюминия с покрытиями Ni-P и Ni-W-P до и после коррозионных испытаний. Поверхность алюминиевых пластин микро неоднородна, содержит микрокаверны, бугорки, ступени. После обработки в растворе хлорида натрия поверхность становится значительно более микрошероховатой, изъязвленной, появляется множество пор.

Поверхность алюминия с покрытием Ni-P толщиной 1 мкм более гладкая. Покрытие оказывает выравнивающее действие, зерна пленки не превышают  $1,5\div 2$  мкм в диаметре, плотно срослись друг с другом и трудно различимы. В покрытиях наблюдаются единичные микротрещины шириной до 50 нм, появление которых может быть обусловлено наличием внутренних напряжений. Микроструктура пленок практически не меняется в результате коррозионных испытаний. Данный факт может служить подтверждением, что растворяется не сама пленка, а алюминий сквозь микротрещины.

Пленки Ni-W-P имеют мелкозернистую структуру, состоят из соприкасающихся друг с другом, но тем не менее отчетливо различимых округлых зерен, средние размеры которых приблизительно соответствуют толщине покрытий. Для тонких пленок толщиной  $0,5\div 0,6$  мкм характерно наличие множества микропор размером  $40\div 200$  нм в количестве до  $1\div 3$  на  $1 \text{ мкм}^2$ . Их концентрация и размеры резко убывают с ростом толщины пленок Ni-W-P. Увеличение толщины пленок более 1,5 мкм приводит не только к росту размеров зерен, но и к увеличению числа микротрещин, малохарактерных для бо-

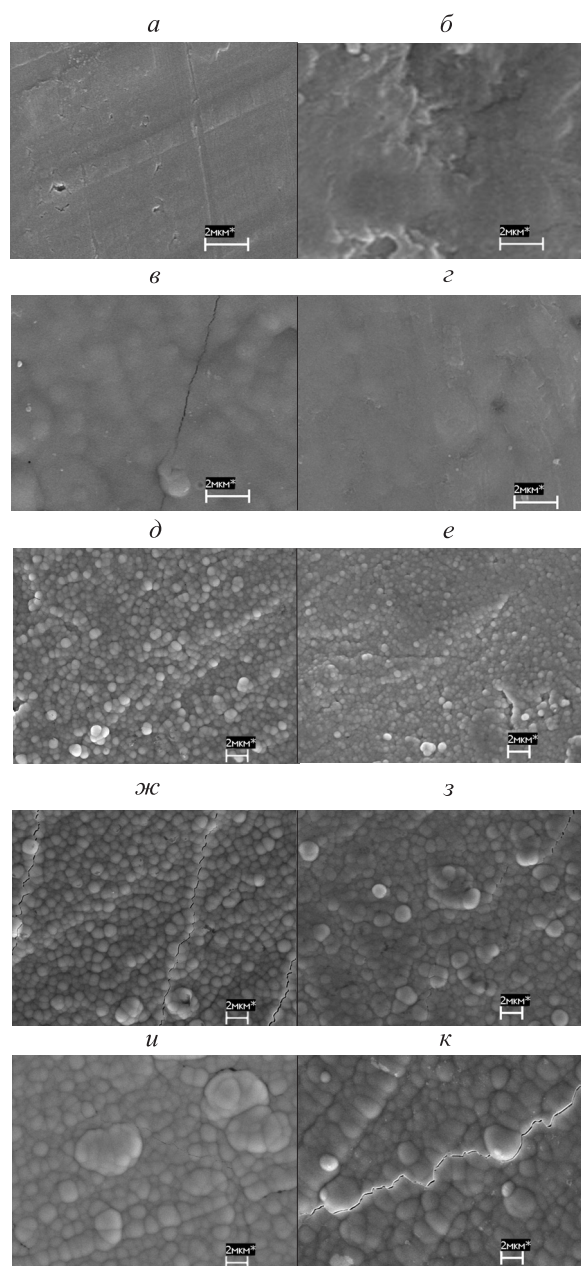


Рис. 2. ЭМ-снимки поверхности образцов алюминия (а, б) и алюминия с покрытиями Ni-P (в, з), Ni-W-P толщиной ~ 0,6 мкм (д, е), толщиной ~ 1,2 мкм (ж, з), толщиной около 1,8 мкм (и, к) до (а, в, д, ж, и) и после (б, з, е, з, к) коррозионных испытаний в 10 % водном растворе NaCl в течение 24 ч

8. Pearlstein F., Weightman R. // *Electrochem. Technol.* 1968. Vol. 6. № 11. P. 427.
9. Aoki K., Takano O. // *Plat. Surf. Finish.* 1986. Vol. 73. № 5. P. 136.
10. Osaka T., Koiwa I., Kawaguchi J. // *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 1989. Vol. 40. P. 831.
11. Aoki K., Takano O. // *J. Met. Finish. Soc. Japan.* 1988. Vol. 39. № 2. P. 81.
12. Omi T., Nakahara M., Yamamoto H. // *J. Met. Finish. Soc. Japan.* 1988. Vol. 39. № 12. P. 809.
13. Воробьева Т.Н., Кузнецов Б.В., Телеш Г.С. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 2008. Вып. 3. С. 104.*
14. Wang K., Pickering H.W., Weil K.G. // *Electrochim. Acta.* 2001. Vol. 46. P. 3835.
15. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / Под общ. ред. И.К. Маршакова. Воронеж, 1988.*
16. Борисенкова Т.А., Калужина С.А. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2009. Т. 11. № 2. С. 106.

Поступила в редакцию 29.09.10.

**Андрей Сергеевич Какарка** – студент 3-го курса химического факультета.

**Ольга Николаевна Врублевская** – кандидат химических наук, ученый секретарь НИИФХП БГУ.

**Татьяна Николаевна Воробьева** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии.

лее тонких пленок. Обработка в растворе хлорида натрия в течение 24 ч не вызывает каких-либо заметных изменений морфологии поверхности покрытий. Судя по малому уносу массы образцов при коррозионных испытаниях, изредка наблюдаемые в тонких покрытиях Ni-W-P микротрещины, возможно, не являются сквозными.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Показана возможность использования для защиты алюминия от коррозии в растворах хлорида натрия тонких пленок Ni-P и Ni-W-P, полученных методом химического осаждения из гипофосфитных ацетатных (Ni-P) и цитратно-глициновых (Ni-W-P) растворов.

2. Установлено, что эффективность защиты от коррозии пленок Ni-W-P почти вдвое выше, чем пленок Ni-P.

3. Показано, что наличие защитных пленок Ni-W-P обеспечивает смещение потенциала начала анодного растворения алюминия в положительную область почти на 1000 мВ и уменьшение тока анодного растворения более чем на порядок.

4. Выявлено, что защитные свойства пленок Ni-W-P и Ni-P зависят от толщины и микроструктуры покрытий. Наилучшие защитные свойства проявляют пленки толщиной  $1,0 \div 1,2$  мкм, состоящие из плотноупакованных зерен с минимальным количеством микротрещин. Средние размеры зерен таких пленок Ni-W-P составляют ~1 мкм, а в случае Ni-P ~1,5 мкм.

5. Определено, что растворение алюминия протекает сквозь микропоры и микротрещины в покрытиях, что делает перспективным поиск путей совершенствования микроструктуры покрытий.

1. Davis J.R. *Corrosion of aluminum and aluminum alloys.* ASM International, 1999. P. 220.

2. Vargel C. *Corrosion of aluminium.* Elsevier, 2004. P. 700.

3. Мальцева Г.Н. *Коррозия и защита оборудования от коррозии.* Пенза, 2001.

4. Гинберг А.М. // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева.* 1980. Т. 25. Вып. 2. С. 152.

5. Djokić S.S. *Electroless Deposition of Metals and Alloys. Modern Aspects of Electrochemistry.* Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. Vol. 35. P. 51.

6. Воробьева Т.Н., Степанова Л.И., Пуровская О.Г., Рухля В.А. // *Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук.* 1993. № 4. С. 91.

7. Воробьева Т.Н., Денщикова Л.И., Калужина Т.Г., Рухля В.А. // *Тр. IV Междунар. семинара «Научное космическое приборостроение»*, г. Фрунзе, СССР. М., 1990. С. 34.