

УДК 669.24 : 541.138.2

ЗАЩИТНЫЕ БРОНЗОВЫЕ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ И СРОКОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

2. Изучение микроструктуры и свойств покрытий

Рева О.В., к.х.н., Михалюк С.А., Богданова В.В., д.х.н., ст.н.с., доцент
Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь
e-mail: volha107@rambler.ru

Проведено исследование зависимости микроструктуры и физико-механических свойств бронзовых покрытий, синтезированных электрохимическим осаждением из растворов, от их фазового и химического состава. Показано преимущество электрохимических сплавов над металлургическими аналогами при использовании их для защиты от коррозии и механического износа деталей аварийно-спасательной техники, эксплуатирующейся в любых погодных условиях и агрессивных средах. Установлены причины нетривиальных физико-механических свойств гальванических сплавов и обоснованы перспективы их применения для повышения надежности и сроков эксплуатации спасательных механизмов и автотехники.

The research has been carried out of the dependence microstructure, physical and mechanical properties of the bronze coverings, synthesized by electrochemical sedimentation from solutions, on their phase and chemical composition. Advantage of electrochemical alloys over metallurgical analogues has been shown at their use for protection details of the rescue mechanics, maintained in any weather conditions and excited environments, against corrosion and mechanical deterioration. The reasons of not trivial physical and mechanical properties the galvanic alloys are established, and prospects of their application for increasing the saving mechanisms and motor-vehicles reliability and terms of operation have been proved.

(Поступила в редакцию 5 октября 2009 г.)

Введение

В первой части данной работы [1] проведен анализ проблем износа и коррозии деталей аварийно-спасательной техники и способов решения этих проблем путем нанесения защитных электролитических бронзовых покрытий; достоинств и недостатков электролитов, применяемых для электроосаждения сплавов олова и меди. В результате исследования химического и фазового состава сплавов Cu–Sn, электрохимически синтезированных из растворов трех различных комплексных типов, определены способы синтеза покрытий с конкретным химическим и фазовым составом, установлены условия электроосаждения толстых пленок сплавов с высокой скоростью и отвечающие этим условиям группы электролитов – дифосфатные и кремнефтористые. Однако остается неясным, как неравновесные условия синтеза и, соответственно, фазовый состав влияют на микроструктуру и физико-механические свойства электролитических сплавов Cu–Sn.

В литературе отмечается, что необычный, часто неравновесный фазовый состав и дефектная микроструктура электролитических покрытий, никогда не реализующиеся в металлургических сплавах, являются причиной их высокой коррозионной и износостойкости, способности к пайке, твердости, сочетающейся с пластичностью, по которым они нередко превосходят металлургические аналоги [2–7]. Структура электролитических сплавов сложным образом зависит от многих факторов: величины катодной поляризации, природы и концентрации лигандов, рН, температуры электролита [2, 3, 8]. Как правило, при повышении поляризации катода, плотности тока, введении поверхностно-активных веществ, разбавлении электролита осадки становятся более мелкозернистыми. С увеличением поляризации катода и содержания легирующего компонента растет степень дисперсности осадков и в ряде слу-

чаев они могут стать аморфными [8–10]. Кроме того, состав и структура покрытий по мере осаждения могут изменяться, поскольку образование и рост зародышей протекают в условиях конкурирующих процессов пассивирующей адсорбции, электровосстановления и распада комплексных ионов, реакций контактного вытеснения, а также окисления растворенным кислородом или продуктами электролиза.

Процесс электроосаждения металлов и сплавов нередко сопровождается включением в покрытия различных примесей [1, 7, 10]. На поверхности катода формируется динамическая многослойная система (толщина которой может достигать 100 нм и более), разделяющая электролит и электрод, содержащая восстанавливаемые вещества в промежуточных стадиях окисления, которые могут выталкиваться на поверхность покрытия в виде оксидов, карбидов, сульфидов и т.д. [2, 11–14]. Наличие на поверхности бинарных сплавов достаточно толстых слоев (до 50–80 нм), существенно отличающихся по составу от объема пленки и сильно загрязненных неметаллическими примесями, может оказывать влияние на коррозионную устойчивость всего покрытия.

Цель данной работы заключалась в исследовании микроструктуры и функциональных свойств бронзовых покрытий, осажденных из электролитов различного комплексного состава, и определении наиболее оптимальных по физико-механическим свойствам пленок для защиты деталей спасательной техники от газовой и жидкостной коррозии, истирания и растрескивания.

Методика исследований

Распределение атомов различных элементов и их относительное содержание в объеме бронзовых пленок изучали методом Оже-спектроскопии на приборе Perkin Elmer PH-660 в сочетании с ионным травлением образцов. Химический состав поверхностных слоев покрытий исследовали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре ЭС-2401 с рентгеновским излучением MgK_{α} ($h\nu = 1253$ эВ). Идентификацию соединений по энергиям химической связи проводили путем разложения пиков сложной формы на гауссовские составляющие с помощью пакета программ для ЭВМ PROF и справочных данных [15, 16]. Микроструктуру поверхности сплавов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа LEO-912AB.

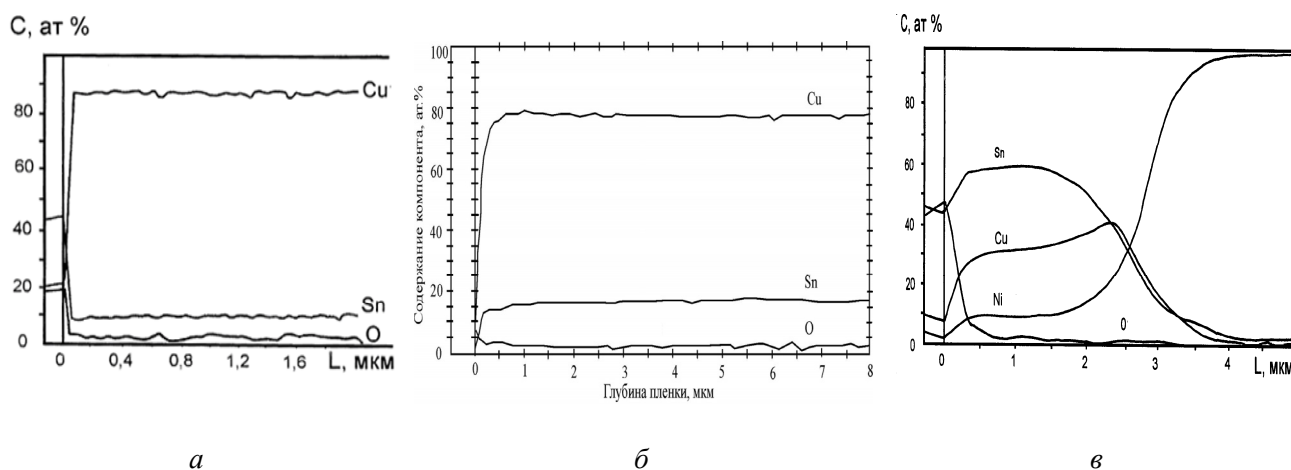
Микротвердость образцов покрытий толщиной не менее 20 мкм определяли микротвердомером ПМТ-3. Прочность пайки измеряли по усилию отрыва припаянных припоем ПОС-61 проводников под углом 90° . Износостойкость покрытий изучали по ГОСТ 9.302-88 методом истирания вращающегося образца стальными цилиндрами под нагрузкой 460 г, определяя унос массы с единицы поверхности в единицу времени.

Испытания коррозионной стойкости покрытий проводили согласно ГОСТ 9.909-86 по числу точек и пятен коррозии после обработки в камере тепла и влаги (100 % влажность); а также по потере массы образцами при их обработке в 1М растворах кислот, солей и щелочей. Особенности растворения изучаемых пленок в коррозионных средах изучали методом записи циклических поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ 50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки составляла 50 мВ/с. Все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Обсуждение результатов

В первом сообщении нами показано, что содержание олова и меди в электрохимических сплавах меняется по мере осаждения пленки до толщины 3–5 мкм. Наиболее сложный характер изменения состава покрытия по мере увеличения его толщины наблюдался для сплавов, синтезированных из дифосфатных электролитов. Исследование распределения олова и меди по глубине толстых бронзовых покрытий методом Оже-спектроскопии (рис. 1) коррелирует с этими результатами. Так, наиболее равномерно распределяются металлы в покрытиях, включающих, в основном, одну кристаллическую фазу и осажденных

из сульфатно-тарtratных или кремнефтористых электролитов (рис. 1, *а*, *б*). Покрытия, синтезированные из дифосфатных электролитов, содержащие, как правило, несколько кристаллических фаз, отличаются несколько более сложным профилем распределения компонентов, причем имеет место активная взаимная диффузия сплава и подложки – никеля или железа (рис. 1, *в*). В дальнейшем при изучении физико-механических свойств покрытий было установлено, что, несмотря на микрогетерогенность и незначительную неоднородность состава, в целом эти покрытия проявляют свойства макрооднородных систем.



Покрытия, осажденные из сульфатно-тарtratного электролита (*а*), кремнефтористого электролита (*б*), дифосфатного электролита (*в*)

Рисунок 1 – Профиль распределения атомов Cu, Sn, Ni, O в пленках Cu–Sn, осажденных в гальваностатическом режиме

Данные Оже-спектроскопии показали также, что в состав всех исследованных пленок по всей глубине включается кислород в количестве до 2–3 мол. %, причем его атомы также равномерно распределены в объеме пленок. На их поверхности содержание кислорода намного выше (см. рис. 1), что может свидетельствовать как об окислении приповерхностных слоев пленок толщиной в десятки нанометров кислородом воздуха, так и о накоплении в этих слоях продуктов гидролиза ионов меди и олова, при электролизе выталкивающихся на поверхность покрытия. Наличие в приповерхностной зоне покрытий оксо- (гидроксо-) соединений олова или меди может быть причиной их разрыхления и снижения эксплуатационных характеристик: твердости, износостойкости, коррозионной устойчивости, способности к пайке и сварке, поэтому нами было проведено детальное исследование химического и гранулометрического состава приповерхностного слоя пленок.

Исследование состава приповерхностного слоя (до 10 нм) пленок Cu–Sn (синтезированных из всех изученных электролитов) методом рентгенофтоэлектронной спектроскопии показало, что помимо кристаллических фаз в них практически всегда имеются рентгеноаморфные кислородсодержащие соединения олова и меди. В свежесаженных пленках Cu–Sn, судя по энергиям связи в спектрах Sn 3*d*, O 1*s*, Cu 2*p* (обозначение спектра соответствующего электронного подуровня), помимо металлических меди и олова присутствуют такие кислородсодержащие соединения как Sn(OH)₄, SnO, SnO₂, Cu(OH)₂, CuO, Cu₂O (рис. 2).

Важно, что в результате хранения сплавов или после прогрева при 250–300 °С общее количество оксосоединений практически не изменяется ввиду очень плотной структуры пленок, отсутствия пор и затрудненности диффузии кислорода в глубину сплава. При прокаливании покрытий при температурах 250–300 °С гидроксиды олова и меди превращаются в оксиды, но на эксплуатационные свойства покрытий (пластичность, твердость, износостойкость и др.) это не оказывает влияния, что важно при использовании электролитических сплавов для защиты деталей спасательной техники, работающей в экстремальных условиях.

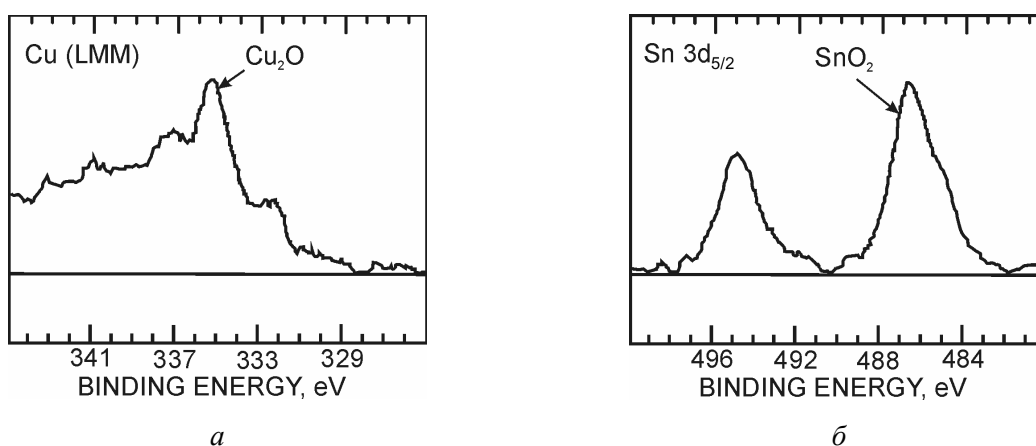


Рисунок 2 – РФЭ спектры поверхности покрытий, осажденных из кремнефтористых растворов Cu (LMM) (а) и Sn 3d (б)

При синтезе бронзовых пленок в оптимальных режимах количество оксосоединений в их составе не превышает 1–2 ат. %. Исключить их из пленок при синтезе в кислородсодержащей атмосфере и наличии в электролитах растворенного кислорода невозможно, т.к. происходит постоянное «замуровывание» находящихся на поверхности катода кислородсодержащих соединений в металлическую матрицу. Кроме того, как показали дальнейшие исследования, наличие на поверхности покрытий тонкой пленки кислородсодержащих соединений повышает их устойчивость в различных коррозионных средах, что очень важно для деталей, работающих в агрессивных средах.

Исследование микроструктуры покрытий методом сканирующей электронной микроскопии показало, что во всех случаях, когда реализуется механизм сплавообразования, пленки Cu–Sn имеют весьма равномерную и мелкозернистую структуру поверхности с очень плотной упаковкой зерен и отсутствием пор в широком диапазоне толщин. Следует подчеркнуть, что размеры зерен в электрохимически синтезированных сплавах значительно (в 5–15 раз) мельче, чем в случае чисто медных или оловянных покрытий, осажденных из электролитов того же комплексного состава (рис. 3), что принципиально сказывается на их физико-механических свойствах.

Комплексная природа электролита оказывает существенное влияние на размеры и форму зерен, составляющих покрытия. Так, пленки сплавов, полученные из сульфатно-тартратных и дифосфатных растворов, состоят из зерен с размерами 40–70 нм, тогда как размеры зерен в покрытиях, осажденных из кремнефтористых электролитов, на порядок больше (0,1–0,5 мкм), очевидно из-за высокой скорости роста, превышающей скорость зародышеобразования. Тем не менее, для всех бронзовых покрытий характерна одинаково плотная беспорядочная упаковка зерен (рис. 3, в, 4).

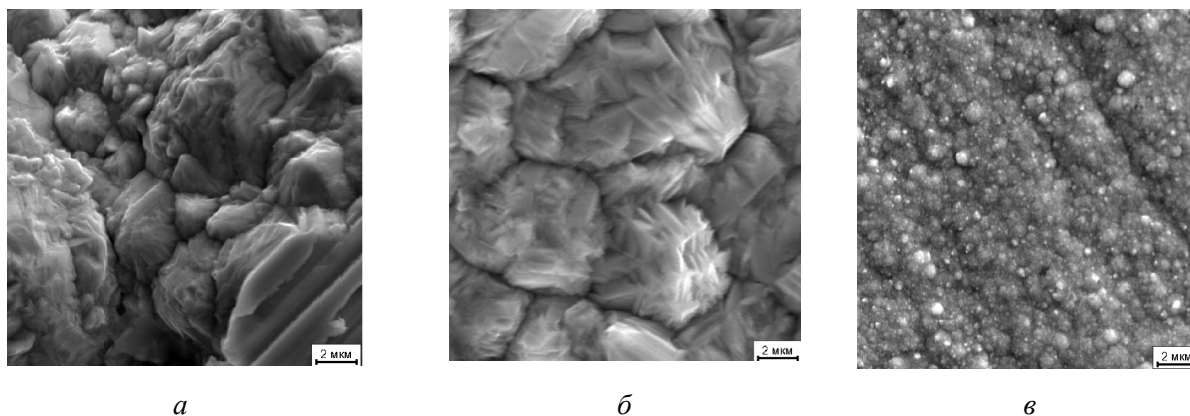
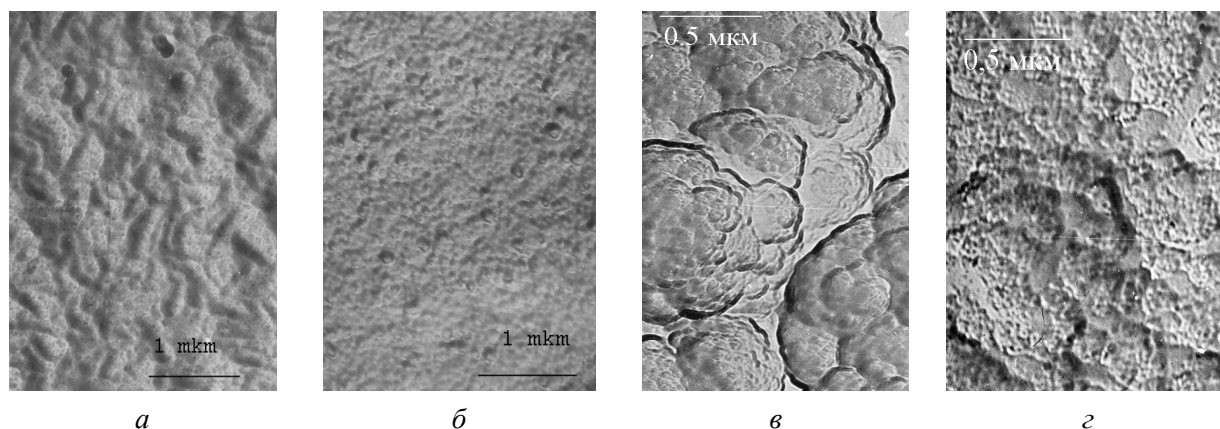
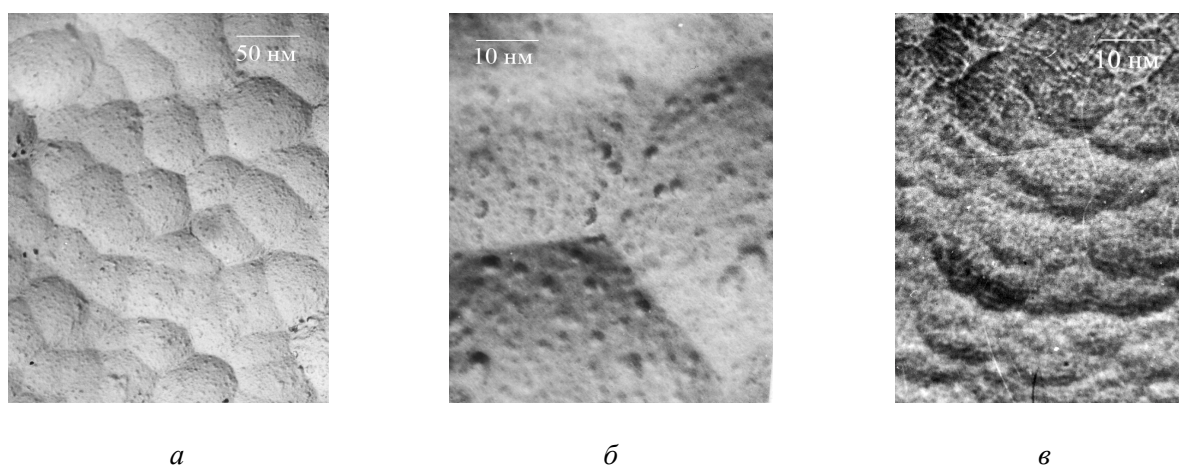


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности покрытий, осажденных из кремнефтористых электролитов (а), Sn (б), Cu–Sn (в)



Покрyтия, осажденные из сульфатно-тартратного электролита (*а*, *б*), дифосфатного электролита (*в*, *г*); *а*, *в* – осаждение из растворов с преобладанием меди; *б*, *г* – осаждение из растворов с преобладанием олова

Рисунок 4 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности покрытий Cu–Sn



Покрyтия, осажденные из сульфатно-тартратного (*а*, *б*) и дифосфатного (*в*) электролита

Рисунок 5 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности осажденных покрытий Cu–Sn

Для всех изученных комплексных типов растворов по мере увеличения концентрации олова в электролите размеры кристаллитов уменьшаются и структура пленок становится все более плотной (рис. 4, *б*, *г*).

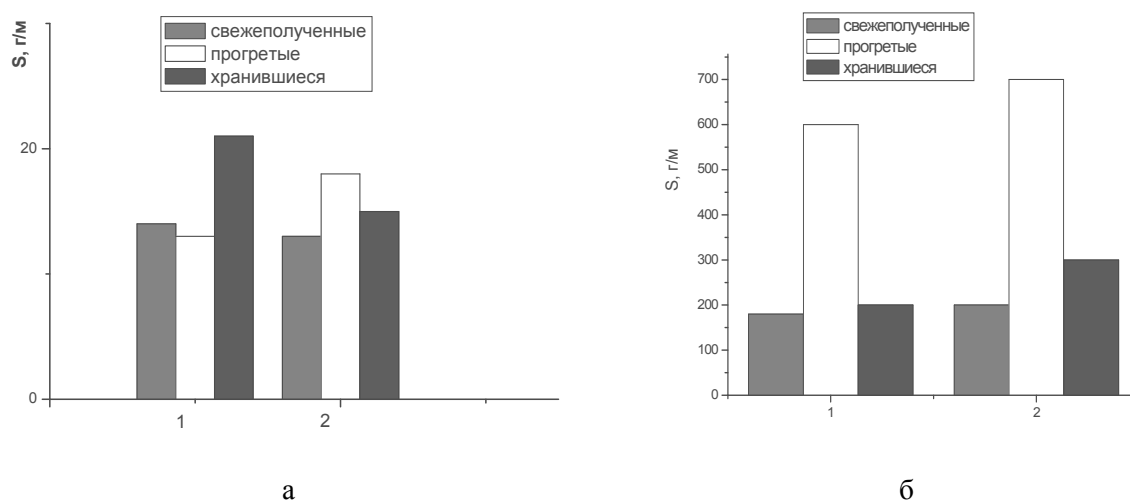
Следует подчеркнуть, что при детальном рассмотрении в гальванических сплавах прослеживается многоуровневая структура: кристаллиты микронных размеров (при их наличии) состоят из зерен в несколько десятков нанометров (рис. 5, *а*), а те в свою очередь – из мельчайших зародышей с размерами 2–5 нм, стыки между зернами плотно заполнены первичными зародышами (рис. 5, *б*, *в*). Особенно это характерно для покрытий, осажденных из сульфатно-тартратных и дифосфатных электролитов.

Таким образом, по особенностям микроструктуры гальванические сплавы принципиально отличаются от металлургических с таким же соотношением компонентов. Металлургические бронзы вне зависимости от соотношения меди и олова сформированы из крупных кристаллитов (5–10 мкм и более) [2, 3], что существенно ограничивает их защитную способность и не позволяет сочетать разнородные физико-механические свойства.

Микротвердость пленок сплавов Cu–Sn, осажденных из дифосфатных и серноокислотартратных растворов, составляет соответственно 2 700–3 900 и 2 500–3 200 МПа, что существенно выше, чем микротвердость индивидуальных меди и олова (500 и 200 МПа соответственно). Микротвердость покрытий повышается с ростом содержания в пленках олова и

интерметаллидов. Микротвердость пленок, синтезированных из кремнефтористых растворов, составляет около 4200 МПа, что почти в два раза выше твердости покрытий, полученных из сульфатно-тарtratных и дифосфатных электролитов, и обуславливается их очень необычным фазовым составом.

Испытания износостойкости пленок Cu–Sn показали, что все они обладают на порядок большей устойчивостью к истиранию, чем металлургические аналоги по химическому составу, очевидно, из-за очень плотной мелкокристаллической структуры и необычного фазового состава. Бронзовые покрытия, осажденные из дифосфатных и кремнефтористых электролитов, по-видимому, за счет высокого содержания аморфной фазы, находящейся в армирующей сетке интерметаллидов, по износостойкости на 1–1,5 порядка превосходят пленки, полученные из сульфатно-тарtratных растворов (рис. 6), состоящие, в основном, из твердых растворов.



а – осаждение из сульфатно-тарtratного электролита; *б* – осаждение из дифосфатного электролита
 1 – осаждение из растворов с преобладанием меди; 2 – осаждение из растворов с преобладанием олова

Рисунок 6 – Диаграммы износостойкости покрытий Cu–Sn

Особо следует подчеркнуть, что после прогрева (иногда – хранения) износостойкость пленок, содержащих большое количество интерметаллидов и аморфной фазы (дифосфатные и кремнефтористые электролиты), возрастает в 3–3,5 раза, тогда как для покрытий, состоящих из твердых растворов (сульфатные электролиты) – только в 1,5 раза. Таким образом, для трущихся и вращающихся деталей механизмов оптимальной защитой от износа будут одновременно твердые и износостойкие покрытия из белой бронзы (содержащие не менее 40 ат. % олова и состоящие, в основном, из интерметаллидов с примесью аморфной фазы), синтезированные из дифосфатных и кремнефтористых растворов с преобладанием в составе олова.

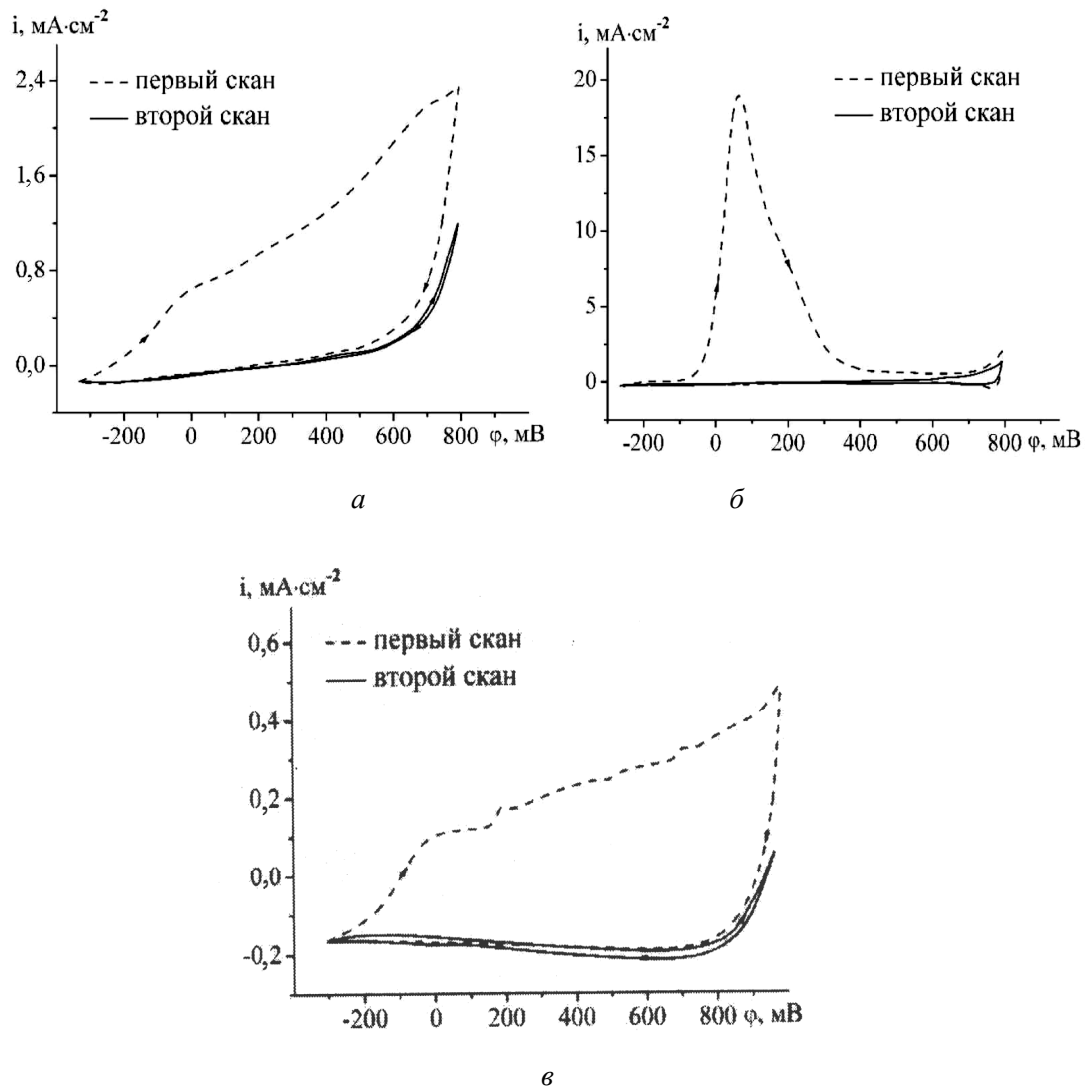
Испытания коррозионной устойчивости пленок электролитических бинарных сплавов Cu–Sn в камерах тепла и влаги (40 °С, 100 % влажность), солевого тумана, в 1М растворах кислот, солей и щелочей показали, что коррозия гальваносплавов протекает значительно медленнее, чем в случае металлургических аналогов, но их устойчивость к коррозии, так же как и износостойкость, сильно зависит от фазового состава. Электролитические покрытия из желтой бронзы, состоящие из твердых растворов или индивидуальных металлов, где доля олова не превышает 20 ат. % (осажденные из сульфатно-тарtratных растворов или дифосфатных с преобладанием в составе меди), по коррозионной стойкости отличаются от металлургических аналогов не более чем на 10 %.

Значительно большей коррозионной стойкостью как в жидких, так и в газовых средах обладают покрытия, в которых доминируют интерметаллические соединения наряду с аморф-

с аморфным оловом и малой долей SnO_2 в приповерхностном слое – это сплавы, синтезированные из кремнефтористых и дифосфатных электролитов с преобладанием в составе олова. Так, устойчивость покрытий Cu–Sn, синтезированных из кремнефтористых растворов, к атмосферной коррозии на 10–20 % выше, чем белой металлургической бронзы, а к жидкостной – в 1,5–2 раза. Важно подчеркнуть, что в результате прогрева и хранения гальванопокрытий из белой бронзы их коррозионная стойкость повышается в 1,2–1,5 раза, очевидно, вследствие увеличения содержания кристаллических интерметаллидов при сохранении очень мелкозернистой беспористой микроструктуры покрытия.

Очень важным является тот факт, что в кислых, щелочных и соляных (NH_3 , NH_4Cl , NaOH , NaCl) средах коррозия бронзовых покрытий любого состава, синтезированных из дифосфатных и кремнефтористых электролитов, замедляется после растворения тонкого приповерхностного окисленного слоя. Особенно ярко это выражено для белой бронзы.

Поскольку подавляющее большинство жидких средств пожаротушения имеют щелочную среду, проведено детальное вольтамперометрическое изучение особенностей растворения гальванопокрытий Cu–Sn в растворах с pH 10–14. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что при растворении электролитического сплава Cu–Sn в 1 М растворах NaOH и NH_4OH вольтамперные кривые очень похожи на кривые окисления олова, тогда как кривая окисления меди имеет принципиально иной характер (рис. 7).



a – для олова; *б* – для меди; *в* – для белой электролитической бронзы

Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы в 1 М растворе NaOH

Следовательно, первоначальное растворение сплава (первый скан) происходит в основном за счет окисления олова, а последующее резкое замедление его растворения (второй скан) (рис. 7, в), очевидно, связано с формированием на поверхности защитной пленки плохо растворимых соединений олова, предположительно, β -модификации метаоловянной кислоты, обладающей высокой химической инертностью. Следует подчеркнуть, что растворение металлургической бронзы такого же состава и в таких же условиях протекает значительно интенсивнее, что связано не только с химическим и фазовым составом сплава, но и особенностями микроструктуры.

Электролитические бронзовые покрытия любой толщины (от 3 до 50 мкм и более) и с содержанием олова в пределах 20–80 ат. % без ограничений смачиваются оловянными припоями и хорошо паяются, обеспечивая прочность паянного соединения не менее 800 Н/м. Эти покрытия вне зависимости от комплексного состава электролита имеют хорошую адгезию к основе, пластичны и не отслаиваются от стальных деталей при изгибах и ударах.

Заключение

Установлено, что специфический фазовый состав электрохимически синтезированных бронзовых пленок (сочетание кристаллических интерметаллидов и пересыщенных твердых растворов с аморфным оловом) и их очень плотная беспористая мелкозернистая структура (размеры зерен 0,05–0,5 мкм) обеспечивают высокие функциональные свойства покрытий, а также сочетание разнородных характеристик, одновременное достижение которых в металлургических системах является принципиально невозможным. Наилучшим набором свойств отличаются сплавы, синтезированные из кремнефтористых и дифосфатных растворов с преобладанием в составе олова. Электрохимические покрытия Cu–Sn проявляют высокую твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость одновременно с хорошей способностью к пайке и пластичностью, причем коррозионная и износостойкость покрытий существенно возрастают после прогрева без потери прочих полезных свойств.

Техническая простота получения, высокая скорость осаждения и отсутствие ограничений по толщине делают эти покрытия перспективными для защиты от коррозии спасательной техники (деталей газоструйного вакуумного аппарата и крепления оборудования, водо-пенных коммуникаций, всасывающей части насоса, резьбовых соединений и др.), контактирующих с огнетушащими составами. Кроме того, износостойкие и ударопрочные покрытия могут существенно повысить эксплуатационные характеристики и ресурс работы трущихся и вращающихся деталей пожарной и аварийно-спасательной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защитные бронзовые покрытия. Перспективы использования для повышения надежности и сроков эксплуатации аварийно-спасательной техники. Ч. 1. Зависимость состава покрытий от условий синтеза / О.В. Рева, С.А. Михалюк, В.В. Богданова // Вестник КИИ МЧС. – 2010. – № 1 (11). – С. 48–55.
2. Структура и свойства электролитических сплавов / В.К. Поветкин, И.М. Ковенский, Ю.М. Устиновщиков. – М. : Наука, 1992. – 254 с.
3. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М. : РАН ИФХ; Янус-К, 1997. – 384 с.
4. Процессы формирования тонких пленок олова и его сплавов при их электрохимическом и химическом осаждении из растворов / Т.Н. Воробьева, О.В. Рева // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем : сб. работ, посвящ. 100-летию со дня рождения Ермоленко Н.Ф. – Минск : Белсэньс, 2000. – С. 196–207.
5. Осаждение наноструктурированных композиционно модифицированных покрытий Cu–Sn и Cu–Zn в условиях периодического изменения плотности тока / О.В. Рева, Т.Н. Воробьева, В.В. Свиридов // Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 9. – С. 1070–1075.

6. Особенности микрораспределения электролитических сплавов и их компонентов / В.И. Харламов [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 780–788.
7. Процессы диффузии и фазовых превращений в электрохимически осажденных пленках Cu–Sn, Cu–Zn и Ni–Sn / Т.Н. Воробьева, В.П. Бобровская, О.В. Рева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 3. – С. 26–35.
8. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия. / Н.Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
9. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.
10. Элементный состав и структурное состояние электрохимических сплавов медь–висмут / В.В. Поветкин, Ю.В. Рац, Ю.Н. Устиновщиков // Электрохимия. – 1994. – Т.30, № 1. – С. 26–29.
11. Кудрявцев, Н.Т. Основные закономерности электролитических процессов покрытия металлами и сплавами / Н.Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1973. – 351 с.
12. Вячеславов, П.М. Новые электрохимические покрытия / П.М. Вячеславов. – Л. : Машиностроение, 1972. – 264 с.
13. Электролитические покрытия сплавами : методы анализа : пер. с нем. / А.Ф. Богеншютц, У. Георге; под ред. И.В. Груева и Е.В. Пласкеева. – М.: Металлургия, 1980. – 188 с.
14. Электрохимические бифункциональные системы / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 10. – С. 963–974
15. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : справочник / В.И. Нефедов. – М. : Химия. – 1984. – 256 с.
16. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под. ред. Д. Бригса и М. Сиха. – М. : Мир, 1987. – 600 с.