

## ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ДЕТАЛЕЙ РАНЦЕВЫХ УСТАНОВОК ПОЖАРОТУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Cu-Ni

### 1. Разработка методов электрохимического синтеза томпаковых покрытий и зависимость их состава от условий получения

Рева О.В., к.х.н., Михалюк С.А., Богданова В.В., д.х.н., профессор  
Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

e-mail: volha-reva@tut.by

*Разработан новый стабильный полилигандный электролит осаждения сплава Cu-Ni, с высокой буферной емкостью и отсутствием катодной пассивации. Проведено исследование зависимости химического состава пленок сплава Cu-Ni, электрохимически осажденных из полилигандного раствора, от условий синтеза. Разработаны способы регулирования содержания компонентов в сплаве и обосновано применение томпаковых пленок для антикоррозионной защиты установок пожаротушения.*

*New stable poly ligand solution for Cu-Ni allow electrodepositing with high buffer capacity and absence of cathode passivation is developed. The research of dependence the chemical compound of Cu-Ni films, synthesized by electrochemical sedimentation from poly ligand solution, from conditions of synthesis is carried out. The ways of regulation the components maintenance in an alloy are develop, the application of Cu-Ni allow films for corrosion protection the fire extinguishing units is based.*

(Поступила в редакцию 18 октября 2011 г.)

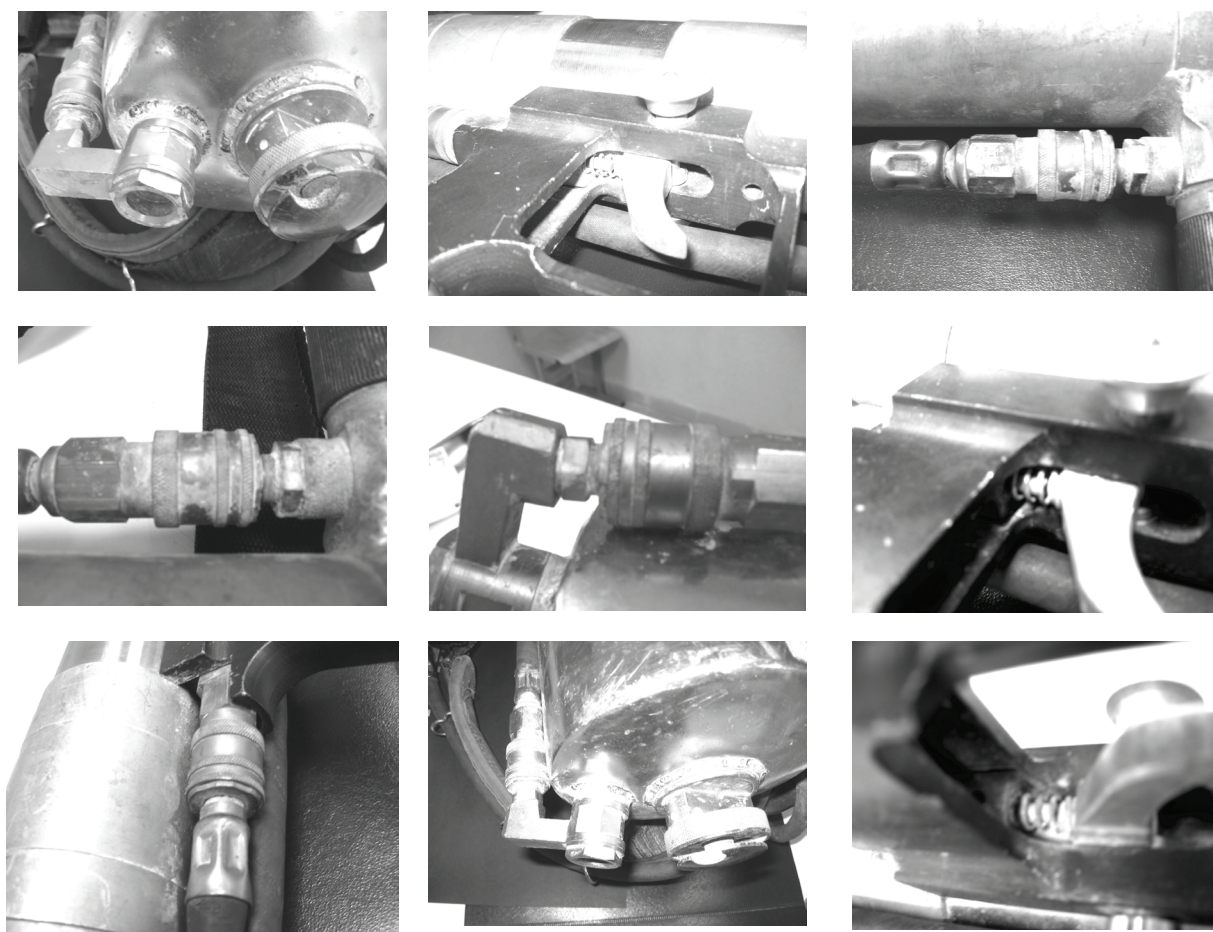
#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при ликвидации пожаров в жилом секторе плотной многоэтажной городской застройки эффективной работе спасателей препятствуют загруженность транспортных магистралей, плотное заполнение дворовых территорий автотранспортом, теснота и захламленность подъездов и лестничных клеток. В связи с этим для борьбы с огнем все более широко применяются компактные ранцевые установки пожаротушения (РУПТ), которые позволяют личному составу оперативно достигнуть места возгорания, а также уменьшить расход воды на тушение и, соответственно, снизить ущерб, причиняемый от пролива воды. Ввиду ограниченности запаса воды в такой установке для повышения эффективности пожаротушения применяются растворы жидких огнетушащих средств, имеющие, как правило, сильно щелочную или сильно кислую среду.

Таким образом, вследствие высокой агрессивности применяемых в РУПТ огнетушащих жидких составов существует проблема интенсивной коррозии ряда ответственных деталей: механизма спускового крючка, редукционных клапанов, пневмораспределителя выстрела ствола, пружин, резьбы и др. (рис. 1). В результате происходят нарушение герметичности и образование протечек клапанов, падение давления в распылителе, забивание шлангов и редукторов продуктами коррозии, и, как следствие, выход оборудования из строя. Материалы, применяемые для изготовления отечественных РУПТ (низкосортные железные или алюминиевые сплавы), не обеспечивают достаточной коррозионной стойкости перечисленных деталей, а использование высокопрочных легированных сталей и сплавов (хромоникелевых, вольфрамовых, титановых) экономически весьма затратно и, кроме того, требует импорта в Республику Беларусь значительного количества цветных металлов.

Уязвимые детали РУПТ могут быть упрочнены путем нанесения защитных коррозионностойких покрытий, устойчивых в агрессивных средах. К таковым относятся, в частности, электрохимически осажденные сплавы Cu-Ni, Cu-Sn, Ni-Sn, Cu-Zn, Ni-Zn и др. Особенно перспективны покрытия из сплава Cu-Ni: томпаковые пленки успешно применяются для

защиты от коррозии механизмов, работающих в условиях повышенной влажности и высокой концентрации различных солей – деталей судов, горнодобывающих и перерабатывающих машин и т. д. [1–3]. Методы гальванотехники обладают рядом серьезных преимуществ по сравнению с другими технологиями создания защитных покрытий: обеспечивают равномерность толщин на деталях сложной формы (с резьбой, отверстиями, пружинами и т. д.), не требуют высоких энергетических затрат и вакуумного или электрораспылительного оборудования, что соответствует направлению курса развития в Республике Беларусь энерго- и ресурсосберегающих технологий. Помимо этого, электрохимические сплавы, полученные при низких температурах совместной кристаллизацией металлов из растворов, являющиеся ультрамелкозернистыми или даже аморфными системами, могут иметь неравновесный состав и структуру, не соответствующие диаграмме состояний, и, соответственно, ряд необычных полезных физико-механических свойств, которыми не обладают металлургические сплавы, размеры зерен в которых составляют десятки микрон [1–5]. Поскольку свойства гальванических сплавов являются структурно чувствительными, то представляется очень заманчивым управлять составом пленок и, соответственно, их структурой и свойствами путем варьирования условий электроосаждения при низких температурах [3–6]. Однако процессы, протекающие на границе раздела фаз «сплав – электролит» и в объеме растворов, недостаточно изучены, что не позволяет целенаправленно синтезировать пленки с заданными свойствами.



**Рисунок 1 – Фотографии деталей ранцевой установки пожаротушения РУПТ-1-0.4, вышедших из строя в результате солевой жидкостной коррозии**

Известно, что в процессе электроосаждения металлопокрытия на поверхности катода формируется бифункциональная пленка, разделяющая электролит и электрод, которая пред-

ставляет собой динамическую многослойную систему, содержащую восстанавливаемые вещества в промежуточных стадиях окисления [3–6]. Скорости формирования промежуточных продуктов и их дальнейшего восстановления до металла на межфазной границе зависят от большого числа факторов, влияние которых часто противоречиво, неоднозначно и существенно усложняется при наличии в системе ионов нескольких металлов [7–11]. Помимо восстановления металлов, в прикатодной зоне протекают нерегулируемые побочные процессы восстановления водорода, окисления и гидролиза ионов металлов с выпадением осадков, пассивация поверхности электрода продуктами неполного восстановления [3, 4, 8–10, 12], что вызывает прекращение роста покрытий при толщине ~ 5–7 мкм. Одним из способов преодоления нежелательных побочных процессов является импульсное электроосаждение сплава из совмещенного электролита путем периодического изменения плотности тока [13–17]. Данный метод позволяет расширить допустимые пределы плотности тока, преодолеть диффузионные затруднения и пассивацию катода, увеличить содержание в сплаве легирующего компонента [13–17]. Однако для большого количества систем, в том числе сплава Cu-Ni, в литературе отсутствуют систематические сведения о методах их импульсного электроосаждения и, в особенности, о свойствах получаемых покрытий.

В литературных источниках имеются данные о дифосфатных, цитратных, тартратных, триполифосфатных электролитах осаждения томпака [3–6, 12]. Но в целом известные растворы электрохимического осаждения сплава Cu-Ni недостаточно стабильны, а свойства покрытий плохо воспроизводимы, их толщина и скорость осаждения ограничены. До настоящего времени отсутствуют надежные, промышленно применимые рецептуры электролитов осаждения толстых функциональных покрытий Cu-Ni. Таким образом, несмотря на перспективно высокие функциональные свойства электрохимических сплавов Cu-Ni, широкое их применение тормозится недостаточной изученностью и многофакторностью процессов, протекающих при их синтезе.

*Цель данной части работы* заключалась в разработке эффективных методов электрохимического синтеза равномерных толстых томпаковых покрытий из электролитов различных комплексных типов и исследовании зависимости химического состава пленок от условий их синтеза.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Осаждение сплавов Cu-Ni проводили в гальваностатическом и импульсном режимах из цитратных (I), дифосфатных (II) и полилигандных (III) электролитов, содержащих ионы обоих металлов (табл. 1).

Таблица 1 – Составы исследованных электролитов осаждения сплава Cu-Ni

Компонент (параметр)	Группа растворов		
	I	II	III
NiSO <sub>4</sub> , моль/л	0,2–0,6	0,1–0,3	
CuSO <sub>4</sub> , моль/л	0,05–0,1	0,02–0,05	
Na <sub>3</sub> Cit, моль/л	0,4	–	
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ), моль/л	–	0,6	
Сегнетова соль, г/л		30	–
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , моль/л		–	0,1
NaOH, моль/л		0,5	–
t, °C	20–30	30–60	
pH	6,5–8,5		7,5–8,0

При проведении экспериментов варьировали соотношение концентраций солей соосаждаемых металлов, природу лигандов, температуру электролитов, плотность тока. Для каждого из электролитов за минимальную плотность тока принимали ту, при которой еще конкурентноспособны процессы контактного вытеснения и пассивации, а за максимальную – когда становится возможным неполное восстановление металлов или осаждение одного из них на предельном токе диффузии. В качестве подложек применяли стальные, алюминиевые или латунные пластины (что соответствует материалам, из которых изготавливаются детали РУПТ).

Определение толщины как микрослоев, так и интегральных пленок проводили весовым методом на аналитических весах ВЛР-200 по измерению  $\Delta m$  образцов до и после осаждения с точностью  $\pm 0,05$  мг. Погрешность определения массы, а, следовательно, и толщины пленок в подавляющем большинстве случаев не превышала 1 %.

Буферная емкость электролитов изучалась путем их титрования на иономере И-160.

Расчет выхода по току для сплава определялся по следующей формуле:

$$\omega = \frac{\Delta m_{\text{практ}}}{\Delta m_{\text{теор}}} \times 100\%, \text{ причем } \Delta m_{\text{практ}} = \frac{It(\% \text{Cu} \cdot q_{\text{Cu}} + \% \text{Ni} \cdot q_{\text{Ni}})}{100 \%},$$

где  $I$  – ток, А;

$t$  – время осаждения, с;

$q_{\text{Cu}}, q_{\text{Ni}}$  – электрохимические эквиваленты меди и никеля, мг/Кл;

$q_{\text{Cu}} = 0,3294$  мг/Кл;

$q_{\text{Ni}} = 0,3041$  мг/Кл;

% Cu, % Ni – атомные % меди и никеля.

Химический состав сплавов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) растворов, полученных при полном растворении в кислоте образцов исследуемых покрытий, на спектрометре Spectroflame фирмы Spectro при помощи программы Spectroflame Modula. Скорость подачи аргона в спектрометр – 15 мл/мин. Точность определения составляла  $\pm 1$  отн. %. Репродуктивность исследований – 98 %.

Вольтамперометрические исследования процессов, протекающих на поверхности растущего катода, проводились в трехэлектродной ячейке, включающей платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ 50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки составляла 10 мВ/с. Регистрацию потенциодинамических кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4-003.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку осаждение сплава Cu-Ni недостаточно изучено и плохо воспроизводимо, нами был опробован ряд электролитов различного комплексного состава. При использовании цитратных электролитов группы I (см. табл. 1) покрытия высокого качества удалось получить только при интенсивном перемешивании электролита, причем результаты плохо воспроизводимы во всем диапазоне допустимых плотностей тока. По-видимому, наложение перемешивания повышает скорость электроосаждения сплава, но приводит к неравномерности распределения компонентов по поверхности и неудовлетворительному внешнему виду получаемых пленок. В результате покрытия в 40–50 % случаев формировались микронеоднородные, рыхлые, с темными пятнами и высокой пористостью. Из-за низкой скорости диффузии цитратных комплексов ионов меди и никеля и значительного количества побочных продуктов неполного восстановления металлов в прикатодной зоне эта группа электролитов представляется неперспективной.

Для дифосфатных электролитов осаждения томпака группы II (см. табл. 1) характерна другая картина. Дифосфатные растворы позволяют осадить плотные однородные покрытия до толщины  $\sim 5\text{--}7$  мкм, но обладают малой буферной емкостью: при одновременном разряде

ионов металлов и протонов происходит сильное повышение рН католита, что приводит к нерегулируемому образованию на поверхности раствора и растущих образцов пленки гидроксо-соединений меди и никеля. По мере роста толщины покрытия происходит резкое снижение качества получаемых пленок – покрытия темнеют, становятся все более пористыми и шероховатыми. Поскольку полученные результаты обладают высокой воспроизводимостью (до 95–98 %), а дифосфатные совмещенные электролиты достаточно стабильны и способны к корректировке, растворы группы II были выбраны для дальнейших исследований по увеличению буферной емкости электролитов и, соответственно, толщины получаемых сплавов.

Дифосфатные электролиты были модифицированы нами введением  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (группа III) (см. табл. 1), что привело к образованию в объеме электролитов устойчивых гидрофосфатно-дифосфатных комплексов меди. Было установлено, что смешанные комплексы меди устойчивы в интервале рН 6–9.

Методом титрования обнаружено, что новые полилигандные электролиты группы III обладают значительной буферной емкостью в области рН 7–9: при титровании электролита раствором КОН кривая рН имеет S-образный вид с перегибом в указанной области. На начальном этапе титрования, очевидно, происходит нейтрализация ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , при дальнейшем подщелачивании электролита начинается выпадение в осадок гидроксидов меди и никеля.

Методом ААС доказано, что при увеличении рН полилигандного раствора существенно изменяется состав осаждаемого покрытия во всем допустимом диапазоне плотностей тока. С увеличением рН электролита более 9,5 наблюдается нерегулируемое включение водорода и гидроксидов меди и никеля в состав покрытий: осаждаемые пленки становятся рыхлыми, губчатыми и темными, толщина их ограничена. Кроме того, по мере увеличения рН с 6 до 10 происходит увеличение содержания меди в сплаве от 50 до 80 % даже при минимальной концентрации ионов меди в растворе. Установлено, что для осаждения из полилигандного электролита качественных покрытий с минимальным включением водорода, оксидов и гидроксидов соосаждаемых металлов рекомендуется поддерживать рН ~ 8.

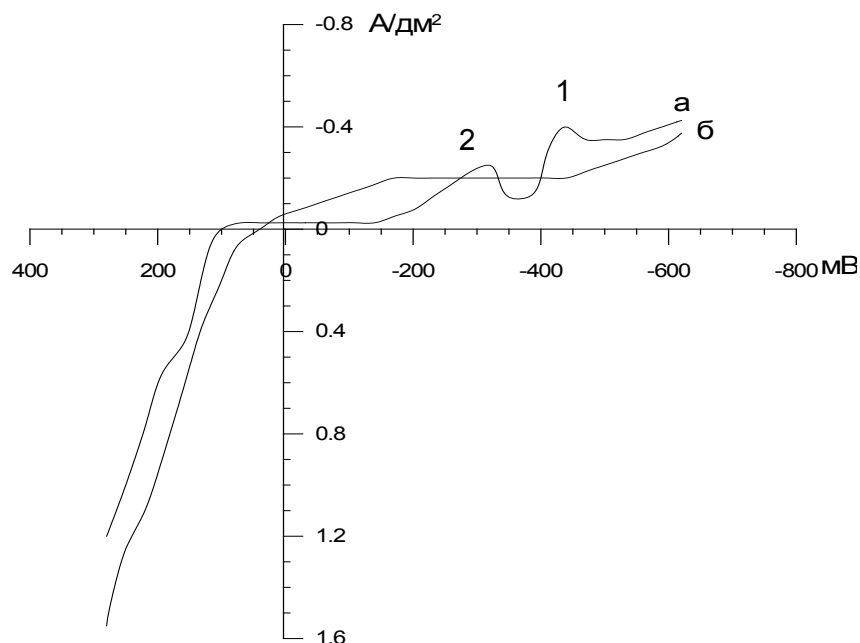
В результате исследования влияния соотношения концентраций ионов соосаждаемых металлов в электролите на состав и качество покрытий установлено, что необходимым условием является на порядок большее содержание ионов никеля в растворе, чем ионов меди, в ином случае покрытия на 90–95 % состоят из меди, и сплавообразования при электроосаждении не происходит. При повышении концентрации ионов никеля в электролите более 0,25 моль/л пленки получаются хрупкими и наводороженными, а электролит становится нестабильным; при понижении менее 0,15 моль/л – осаждение покрытия существенно замедляется. Таким образом, оптимальным является соотношение концентраций ионов никеля и меди 0,2 и 0,02 моль/л соответственно.

Таким образом, дифосфатные электролиты группы II были модифицированы нами в полилигандные заменой  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  на  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и добавлением  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , что позволяет снять буферные затруднения и осаждаются пленки сплава Cu-Ni с толщиной не менее 15–20 мкм, плотные и однородные. Все дальнейшие исследования проводились с новым полилигандным электролитом группы III с оптимальным соотношением концентраций ионов никеля и меди (0,2 и 0,02 моль/л).

Было установлено, что выход по току из этого электролита составляет 90–98 % в зависимости от плотности тока (по мере повышения плотности тока выход по току несколько снижается). Полилигандный электролит оптимального состава стабилен в работе, выдерживает многократные циклы нагрева и охлаждения, но при длительном хранении из него выпадает нерастворимый осадок, что сопровождается снижением рН с 8,5 до 7,3. По данным химического анализа осадок на 99 % состоит из  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . После корректировки электролита и регулирования рН добавлением в раствор  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  рабочие свойства электролита восстанавливаются.

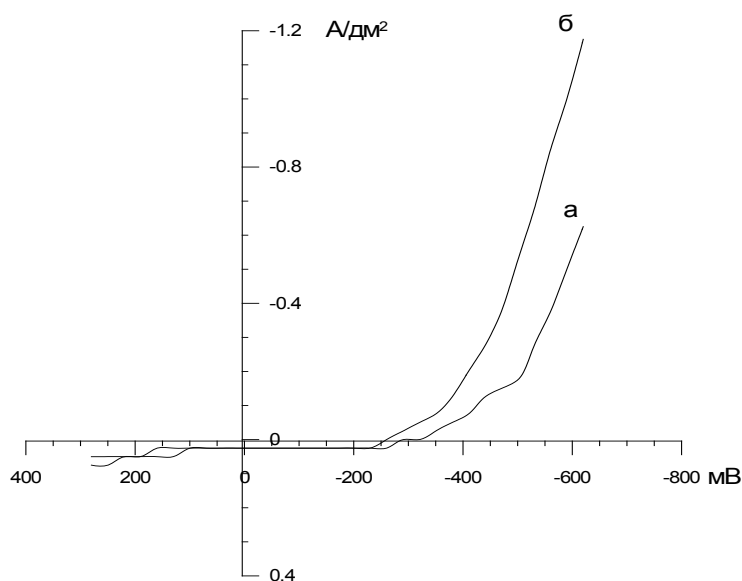
Для определения роли отдельных компонентов полилигандного электролита было проведено вольтамперметрическое исследование процесса осаждения сплава. Поляризационные кривые совместного и раздельного осаждения меди и никеля приведены на рис. 2–4.

Парциальные поляризационные кривые свидетельствуют о том, что выделение никеля идет с большим перенапряжением, чем меди (рис. 2, 3). Введение дополнительного лиганда  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  приводит к сверхполяризации разряда ионов меди (см. рис. 2).



*a* – из дифосфатного электролита (группа II); *б* – из полилигандного электролита (группа III)

**Рисунок 2 – Парциальные поляризационные кривые осаждения меди**



*a* – из дифосфатного электролита (группа II); *б* – из полилигандного электролита (группа III)

**Рисунок 3 – Парциальные поляризационные кривые осаждения никеля**

Сверхполяризацию разряда  $\text{Cu}^{2+}$ , по-видимому, можно объяснить образованием смешанного комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)]^{3-}$ , который является более устойчивым по сравнению с дифосфатными комплексами. Интересно отметить тот факт, что введение  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в раствор дифосфатов меди приводит к исчезновению пиков на поляризационных кривых. Наличие максимумов на поляризационных кривых восстановления меди из дифосфатных электролитов связано с восстановлением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (катод окрашивается в характерный кирпичный цвет с формированием рыхлого осадка). Оксидный слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  обуславливает торможение процесса разряда ионов: пик 1 (см. рис. 2). При более отрицательных катодных потенциалах происходит дальнейшее восстанов-

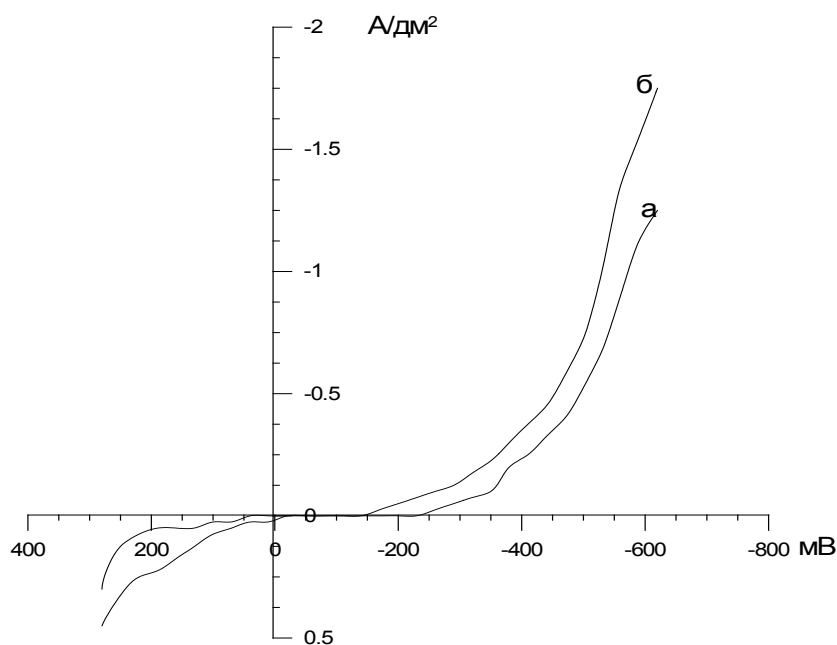
ление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до металлической меди: пик 2 (см. рис. 2). Введение же  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , по-видимому, блокирует процесс образования  $\text{Cu}_2\text{O}$ , однако механизм этого процесса неясен.

Как видно из рис. 3, введение дополнительного лиганда в раствор дифосфатных комплексов никеля приводит к сильной деполяризации разряда ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Так как смешанные комплексы никеля с дигидрофосфат-ионами неизвестны, то можно предположить, что введение кислотных групп  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в раствор приводит только к понижению рН электролита. Это, в свою очередь, ведет к протонированию дифосфат-ионов, а комплексы металлов с группами  $\text{H}_n\text{P}_2\text{O}_7^{n-4}$  гораздо менее устойчивы, чем с  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -лигандами. Этим, по-видимому, и объясняется деполяризация разряда ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Сопоставление поляризационных кривых совместного осаждения меди и никеля с парциальными кривыми их восстановления позволило установить эффект деполяризации для разряда ионов никеля и эффект сверхполяризации для разряда ионов меди.

Наблюдаемые эффекты могут служить косвенными доказательствами сплавообразования при электровосстановлении меди и никеля из полилигандного электролита. Условием совместного разряда катионов нескольких металлов на катоде является равенство потенциалов их разряда, что может быть достигнуто регулированием концентрации катионов в электролите и величин перенапряжения их разряда на катоде путем комплексообразования [4, 11–12]. В тех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовывать твердый раствор или химическое соединение, может происходить сближение потенциалов соосаждаемых металлов [10, 11], что и наблюдается при осаждении сплава из нового полилигандного электролита.

Как видно из хода поляризационных кривых, представленных на рис. 4, введение  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -ионов в дифосфатный электролит, одновременно содержащий ионы меди и никеля, приводит к возрастанию катодного тока при равенстве потенциалов восстановления сплава. Таким образом, можно предположить, что введение лигандов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в дифосфатный раствор осаждения сплава Cu-Ni приведет к возрастанию содержания никеля в сплаве и к увеличению скорости осаждения покрытий.

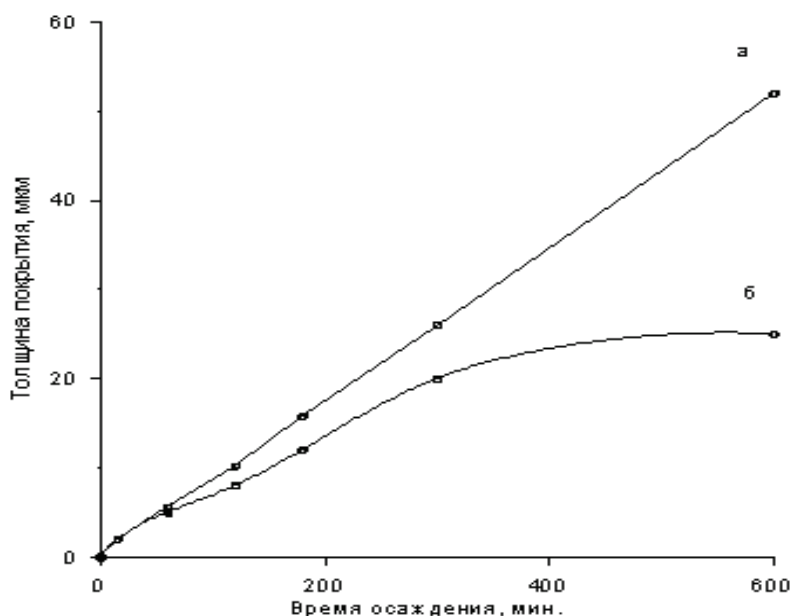


*а* – из дифосфатного электролита (группа II); *б* – из полилигандного электролита (группа III)

**Рисунок 4 – Поляризационные кривые осаждения сплава Cu-Ni**

Гравиметрическое исследование зависимости толщины томпакового покрытия от времени осаждения из нового полилигандного электролита оптимального состава показало, что в гальваностатическом режиме эта зависимость линейна при любой плотности тока в допустимом диапазоне, причем при повышении плотности тока угол наклона прямой увеличи-

вается. Толщина покрытий, осаждаемых из полилигандного электролита, может достигать 60 мкм и более (рис. 5, кривая *а*). Прямолинейный характер зависимости толщины пленки от времени осаждения свидетельствует о постоянстве скорости осаждения сплава и отсутствии явлений пассивации, характерных для работы дифосфатного электролита (рис. 5, кривая *б*).



а - из полилигандного электролита (группа III), б – из дифосфатного электролита (группа II)

**Рисунок 5 - Зависимость толщины осаждаемых покрытий от времени осаждения (плотность тока – 0,4 А/дм<sup>2</sup>)**

Однако несмотря на высокую буферную емкость нового полилигандного электролита и отсутствие явлений пассивации катода, в целом предельно допустимая плотность тока и, соответственно, скорость осаждения при гальваностатическом осаждении сплава невелики (0,45 А/дм<sup>2</sup> и 8 мкм/ч), что для промышленного получения толстых защитных покрытий явно недостаточно.

С целью увеличения скорости синтеза сплава нами было опробовано электроосаждение покрытий Cu-Ni из полилигандного электролита в импульсном режиме: при периодическом изменении плотности тока не менее чем на порядок. Величина и длительность импульсов подбирались экспериментально с учетом следующих условий:

1) так, чтобы в течение одного импульса осаждались слои, по возможности, индивидуальных металлов толщиной ~100 нм;

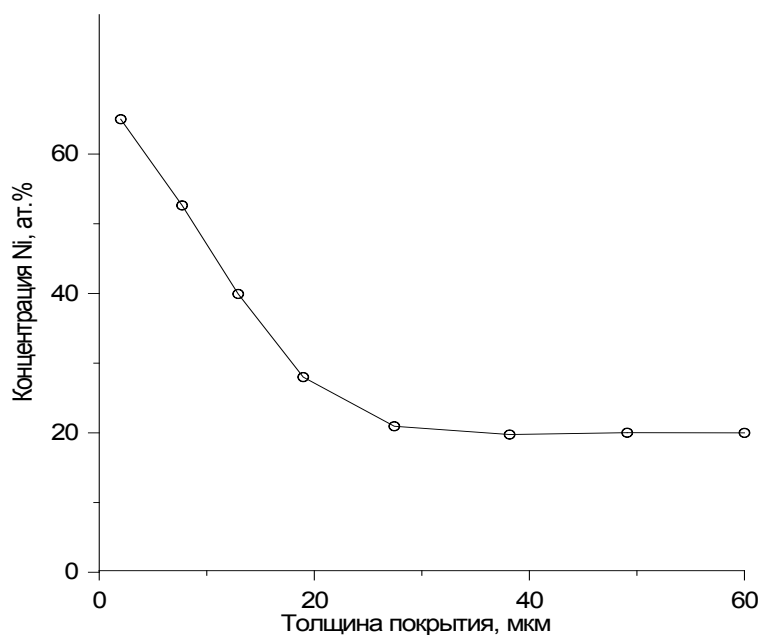
2) в конечном результате формировались интегральные многослойные покрытия.

Следует отметить, что в условиях импульсного электролиза для нового полилигандного электролита удалось увеличить предельную плотность тока до 0,8 А/дм<sup>2</sup>, что неосуществимо в гальваностатическом режиме из-за осаждения рыхлого осадка продуктов неполного восстановления металлов. В условиях импульсного электролиза моменты резкого увеличения плотности тока очень кратковременны, и формирование губчатых оксидных образований затруднено вследствие интенсивного зародышеобразования. Таким образом, применение импульсного режима позволило получать плотные блестящие покрытия Cu-Ni из полилигандного электролита группы III оптимального состава. По своему внешнему виду мультислойные покрытия Cu-Ni значительно более декоративны, чем пленки, осажденные в гальваностатических условиях. Их функциональные свойства будут рассмотрены ниже.

Исследование химического состава пленок показало принципиальную возможность варьировать концентрацию компонентов сплава Cu-Ni в широких пределах. Установлено, что концентрация никеля в покрытии в зависимости от условий осаждения может составлять 10–70 ат. %. Регулируя плотность тока, можно сравнительно легко управлять составом сплава.



ва: в гальваностатическом режиме осаждения по мере увеличения плотности тока от 0,1 до 0,6 А/дм<sup>2</sup> количество никеля в пленках толщиной 6 мкм увеличивается от 12 до 67 ат. %. С другой стороны, обнаружено, что состав сплава изменяется и по мере роста покрытия при фиксированной плотности тока (рис. 6): по мере увеличения толщины пленки от 1 до 16 мкм содержание никеля в ней снижается с 64 до 35 ат. %.



**Рисунок 6 – Зависимость содержания никеля в томпаковых пленках от толщины покрытия**

Для объяснения этого явления необходимо учитывать протекание многочисленных параллельных и последовательных процессов, к которым относятся процессы не только восстановления ионов меди и никеля до металлов, но и формирования продуктов их неполного восстановления, выделения молекулярного водорода, реакции контактного вытеснения никеля в раствор. Кроме того, по-видимому, имеют место процессы сорбции и десорбции компонентов электролита на поверхности пленок, вытеснения в процессе электроосаждения примесей на поверхность растущих покрытий и т. д. Изменение парциальных скоростей осаждения металлов в сплав при росте пленок до 15–20 мкм свидетельствует об отсутствии равновесия между указанными процессами в этот период времени и установлении его в более поздний период, когда толщина пленок достигает 30–40 мкм.

При синтезе покрытий Cu-Ni в импульсном режиме содержание никеля в сплаве легко регулируется длительностью отдельных импульсов: увеличением относительной длительности импульсов с максимальной плотностью тока концентрацию никеля можно повысить до 72–75 ат. %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан новый стабильный дигидрофосфатно-дифосфатный электролит с высокой буферной емкостью, позволяющий получать плотные и однородные пленки сплава Cu-Ni с толщиной 20–60 мкм и более при скорости осаждения ~10 мкм/ч. Срок его службы – не менее 2 лет (для приведенных в литературе растворов – 3–4 месяца). Экспериментальным путем определены оптимальные диапазоны pH (7,5–8), плотностей тока (0,2 до 0,8 А/дм<sup>2</sup>) и соотношения концентраций ионов никеля и меди в электролите (0,2 и 0,02 моль/л соответственно).

В разработанном электролите преодолены процессы пассивации поверхности растущих покрытий продуктами неполного восстановления соосаждаемых металлов и образования в объеме электролитов нерастворимых соединений, характерные для известных растворов.

Доказано, что в полилигандном электролите, содержащем устойчивые смешанные комплексы меди  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)]^{3-}$  и малостойкие комплексы никеля с группами  $\text{H}_n\text{P}_2\text{O}_7^{n-4}$ , наблюдается эффект деполяризации для разряда ионов никеля и эффект сверхполяризации для разряда ионов меди, что служит доказательством сплавообразования при электровосстановлении меди и никеля из нового полилигандного электролита.

Установлено, что в импульсном режиме электролиза из полилигандного совмещенного электролита осаждаются более плотные и декоративные покрытия Cu-Ni с более высокой скоростью, расширяется допустимый диапазон плотностей тока по сравнению с гальваностатическим режимом.

Найдено, что соотношение компонентов сплава легко варьируется в широких пределах путем регулирования плотности тока и толщины пленки: содержание никеля в покрытии может составлять от 10 до 70 ат %. Детальное рассмотрение фазового состава, микроструктуры сплавов Cu-Ni и их физико-механических свойств представлено во второй части работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Поветкин, В.К. Структура и свойства электролитических сплавов / В.К. Поветкин, И.М. Ковенский, Ю.М. Устиновщиков. – М. : Наука, 1992. – 254 с.
2. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М. : Машиностроение, 1991. – 380 с.
3. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М. : РАН ИФХ ; Янус-К, 1997. – 384 с.
4. Вячеславов, П.М. Электролитическое осаждение сплавов: Библ. гальванотехн. / П.М. Вячеславов. – Вып. 5. – Л. : Машиностроение, 1986. – 112 с.
5. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М. : Металлургия, 1985. – 288 с.
6. Вахидов, Р.С. Электролитические и бестоковые сплавы меди: свойства, получение, применение / Р.С. Вахидов // Электрохимия. – 1989. – Вып. 1. – С. 102.
7. Халдеев, Г.В. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе / Г.В. Халдеев, С.Н. Петров // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 2. – С. 107–124.
8. Салем, Р.Р. Электронная модель границы металл/электролит / Р.Р. Салем // Поверхность. – 1998. – № 4. – С. 57–60.
9. Дудник, В.В. Емкость двойного электрического слоя в концентрированных растворах электролитов / В.В. Дудник // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 1. – С. 107–124.
10. Кудрявцев, Н.Т. Основные закономерности электролитических процессов покрытия металлами и сплавами / Н.Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1973. – 351 с.
11. Иванова, Н.Д. Электрохимические бифункциональные системы / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 10. – С. 963–974.
12. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б.А. Пурин [и др.]. – Рига : Лиесма, 1978. – 267 с.
13. Wouters, G. Electrochemical Diagnostic of Bright Tin Deposition in View of the Electrolytic Synthesis of NiP/Sn Multilayers / G. Wouters [etc.] // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141, № 2. – P. 397–401.
14. Точицкий, Т.А. О механизме формирования ультратонких электролитических пленок никеля на меди / Т. А. Точицкий [и др.] // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 201–205.
15. Despic, A.R. Electrochemical Formation of Laminar Deposits of Controlled Structure and Composition / A.R. Despic, V.D. Iovic // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, № 12. – P. 3004–3011.
16. Луковцев, В.П. Разработка носителя информации в виде чередующихся слоев металла и сплава для программно-временных устройств со сложной логикой / В.П. Луковцев [и др.] // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 9. – С. 1113–1116.
17. Костин, Н.А. Программный электролиз в гальванотехнике / Н.А. Костин // Гальванотехника и обработка поверхности : тез. докл. Всероссийской научн.-практич. конф., Москва, 1–3 июня 1999 г. – СПб. : Росс. хим.-технол. ун-т им. Д.И.Менделеева, 1999. – 164 с. – С. 62–63.

УДК 626.653.88::535.222.2