

УДК 669.24:541.138.2

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

2. Изучение фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств томпаковых покрытий

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

volha-reva@tut.by

Проведено исследование зависимости фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств пленок Cu-Ni, синтезированных электрохимическим осаждением от условий синтеза. Доказано протекание интенсивной низкотемпературной диффузии в наноструктурированных электрохимических сплавах в момент их формирования. Определены оптимальные условия получения сплавов Cu-Ni, устойчивых к жидкостной коррозии в агрессивных средах для защиты деталей установок пожаротушения.

The research of dependence the phase composition, microstructure and physic-mechanical properties of Cu-Ni films, synthesized by electrochemical sedimentation, on conditions of synthesis is conducted. Course of intensive soft diffusion in nanostructured electrochemical alloys at the moment of their shaping is proved. Optimum conditions of deriving the alloys, steady against liquid corrosion in excited environments for protection the fire extinguishing installations details are defined.

(Поступила в редакцию 18 октября 2011 г.)

ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы [1] рассмотрены особенности коррозии деталей ранцевых установок пожаротушения и предложен метод защиты уязвимых деталей путем нанесения на них электролитических томпаковых покрытий. Проведен анализ достоинств и недостатков электролитов различных комплексных типов, применяемых для электроосаждения сплавов никеля и меди. В результате исследования закономерностей осаждения сплавов Cu-Ni из растворов различных комплексных типов разработан новый полилигандный электролит с высокой буферной емкостью, в котором преодолены проблемы катодной пассивации. Установлены условия электроосаждения плотных пленок сплава Cu-Ni с высокой скоростью и неограниченной толщиной, определены способы синтеза покрытий с конкретным химическим составом. Однако остается неясным, как неравновесные условия синтеза из дигидрофосфатно-дифосфатного электролита влияют на фазовый состав, равномерность распределения компонентов, микроструктуру и физико-механические свойства электролитических сплавов Cu-Ni.

В литературе отмечается, что электролитические покрытия часто имеют неравновесный фазовый состав и дефектную мелкозернистую микроструктуру, никогда не реализующиеся в металлургических сплавах, что является причиной их высокой коррозионной и износостойкости, способности к пайке, твердости, сочетающейся с пластичностью [2-6]. Структура электролитических сплавов сложным образом зависит от многих факторов: величины катодной поляризации, природы и концентрации лигандов, pH, температуры электролита [2, 3]. Как правило, при повышении поляризации катода, плотности тока, введении поверхностно-активных веществ, разбавлении электролита покрытия становятся более мелкозернистыми и в ряде случаев они могут стать аморфными [7, 8]. Однако при очень высоких плотностях тока (вблизи предельного тока диффузии ионов) происходит образование рыхлых дендритообразных осадков, преимущественное выделение водорода, образование гидроксидов, оксидов [2-5].

В литературе отмечается, что состав сплава изменяется по мере электроосаждения [2, 3, 5, 9, 10], и градиент химического состава сплавов по толщине тесно связан также с их структурной неоднородностью. Слои, прилегающие к подложке, характеризуются высокой дисперсностью зерен и дефектностью кристаллической структуры, сильной разориентацией кристаллов, значительными внутренними напряжениями.

Наиболее равномерное распределение компонентов в пленках наблюдается при использовании пульсирующего тока. При этом формируются покрытия, состоящие из мелких кристаллитов, размер которых с первых слоев пленок и до растущей поверхности практически одинаков [4, 6, 11-13]. По данным работ [12, 13] при импульсном электролитическом осаждении сплавов формируются ультратонкие (1-200 нм) слои, представляющие собой фазоточные структуры из островков с поперечными размерами 0,1-1 мкм. Осаждение подобных композиционно модулированных систем с последующим прогревом, вызывающим термомодиффузию, позволяет получить сплавы необычного состава с высоким содержанием легирующего компонента, поскольку для нанокристаллических тел характерен необычно высокий коэффициент диффузии, который достаточно велик уже при низких температурах [14, 15]. В работе [16] отмечается, что коэффициент объемной диффузии в дефектных частицах металла в случае неравновесных структур может быть выше коэффициента поверхностной диффузии. Процессы диффузии в тонких пленках различного происхождения и их возможный механизм рассмотрены в работах [17-19]. Из анализа известных в литературе случаев следует вывод, что в неравновесных мелкодисперсных тонкопленочных металlosистемах с малыми размерами зерен и большой площадью их поверхности наиболее вероятным механизмом низкотемпературной диффузии является перемещение атомов по межзеренным границам матрицы. В последние годы явление диффузии в нанокристаллических металлах и сплавах активно применяется в целенаправленном создании новых материалов с необычными функциональными свойствами, однако для каждой системы оптимальные условия синтеза определяются экспериментально.

С учетом того, что в первой части работы нами были получены мультислойные покрытия Cu-Ni в импульсном режиме электролиза, особый интерес представляет их структура и физико-механические свойства, т. к. в литературе сведения о мультислойных пленках томпака отсутствуют.

Цель данной работы заключалась в исследовании зависимости фазового состава, микроструктуры и функциональных свойств томпаковых покрытий, осажденных из нового полилигандного электролита, от условий их синтеза и определении наиболее оптимальных по физико-механическим свойствам пленок для защиты деталей ранцевых установок пожаротушения от жидкостной коррозии, в том числе в среде соляных туманов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгенофазовый анализ исследуемых пленок проводили с использованием дифрактометра H7G-4A фирмы Carl Zeiss, Jena, на $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучении. Запись рентгенограмм осуществляли со скоростью 1 град/мин, параметры элементарных ячеек кристаллических фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с точностью определения не ниже 0,005 Å. Расшифровку рентгенограмм проводили при помощи программы ЭВМ «Powder Diffraction File» на основе справочных данных и международной картотеки ICSD 1989.

Химический состав поверхностных слоев покрытий исследовали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгенофотоэлектронные спектры подложек регистрировали на электронном спектрометре ЭС-2401 с рентгеновским излучением $\text{Mg}_{K\alpha}$ ($h\nu=1253$ эВ) в вакууме 10^{-7} Па. Диаметр зонда составлял 6 мм, энергетическое разрешение по спектру – 0,1 эВ. Калибровку проводили по линии C1s с энергией 284,6 эВ. Перед записью спектра образцы подвергались ионной очистке в спектрометре ионами аргона с энергией 1 кэВ в течение 3 минут, скорость травления составляла 1 нм/мин; зондируемая толщи-

на составляла 3 нм. Идентификацию соединений по энергиям химической связи проводили путем разложения пиков сложной формы на Гауссовские составляющие с помощью пакета программ для ЭВМ PROF.

Распределение атомов различных элементов и их относительное содержание в объеме томпаковых пленок изучали методом Оже-спектроскопии на приборе Perkin Elmer PH-660 в сочетании с ионным травлением образцов.

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. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

Исследование микроструктуры поверхности синтезированных пленок проводили методом электронной микроскопии (ЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа LEO-912AB (увеличение до 3000 раз) и на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100ЛМ с применением метода углеродных реплик (увеличение до 80000 раз). Углеродную пленку толщиной 15 нм напыляли на поверхность металлических пленок под углом 30° в вакуумном посту ВУП-15А, отделяли от образцов при помощи желатины и после промывки дистиллированной водой наносили на медные сеточки.

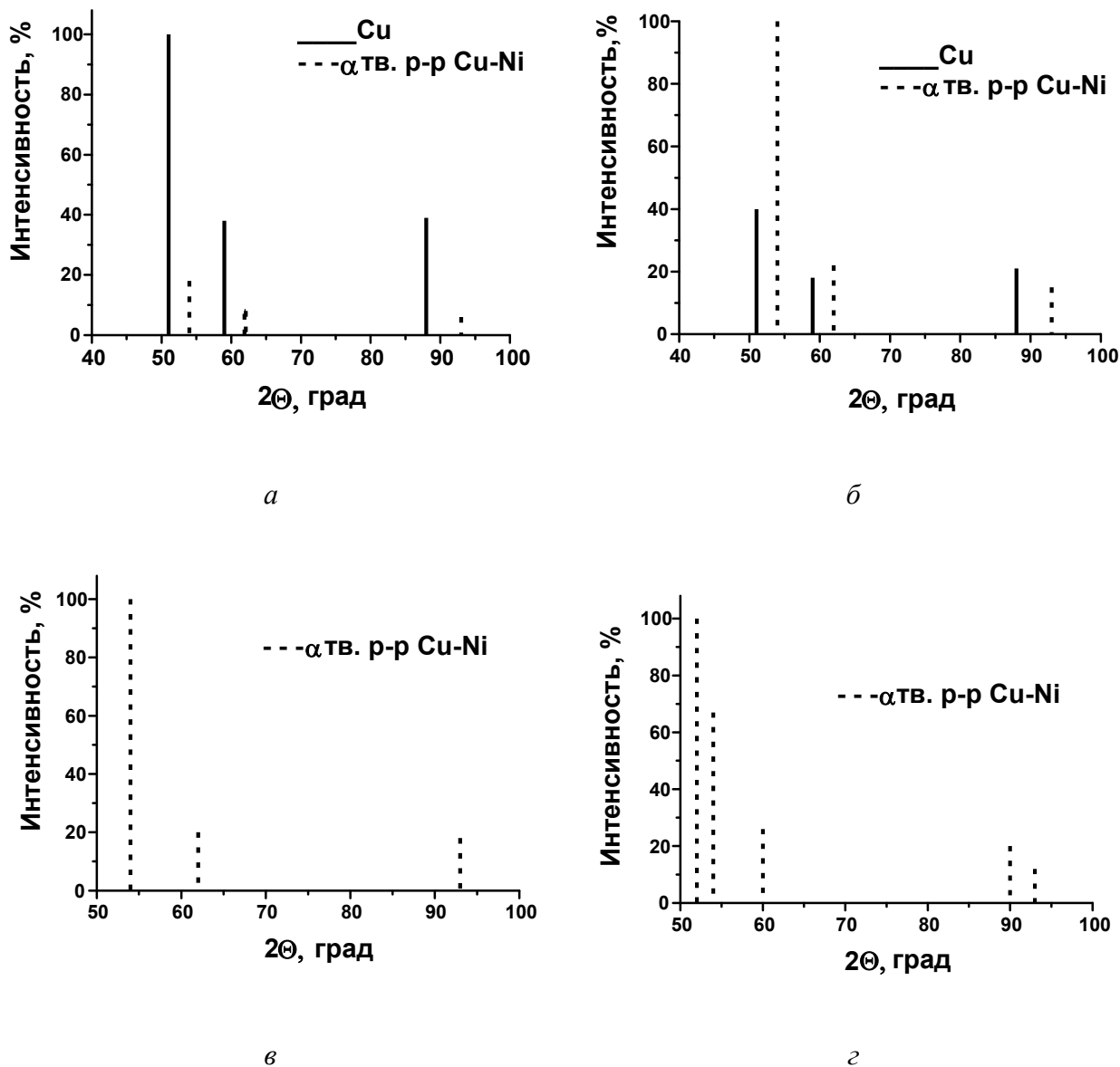
Испытания коррозионной стойкости покрытий проводили согласно ГОСТ 9.909-86 по числу точек и пятен коррозии после обработки в камере тепла и влаги (при 98 % влажности и 40 °С при распылении 3 % раствора NaCl). Однако эти методы дают только качественные результаты по внешнему изменению покрытий (определяется количество коррозионных точек после определенного времени испытаний, время до появления первого поражения, доля поверхности, занятой продуктами коррозии, изменение цвета поверхности). Поэтому нами была использована лабораторная методика оценки коррозионной устойчивости металлических пленок по уносу массы при их обработке в 0,1 М H₂SO₄ при 50 °С. Точность взвешивания на аналитических весах ± 0,05 мг. Погрешность определения уноса массы составляла ± 1%, репродуктивность исследований – 96 %.

Пористость покрытий изучали методом окрашивания пор при погружении детали в раствор K₃Fe(CN)₆ (3 г/л), NaCl (10 г/л). Внутренние напряжения в покрытиях оценивали по углу отклонения образца от плоскости при осаждении покрытия на гибкую подложку – слой никеля толщиной 0,25 мкм на полиимидной пленке. Электропроводность покрытий измеряли с помощью тераомметра Е6-13А на таких же образцах, т. к. проводимостью слоя химически осажденного никеля по сравнению с гальванопокрытием можно пренебречь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рентгенограммах покрытий Cu-Ni разной толщины, полученных из полилигандного электролита, присутствуют как пики меди, так и пики твердого α-раствора меди в никеле с долей никеля от 45 до 65 %. Отсутствие галло и уширения пиков на рентгенограммах образцов Cu-Ni свидетельствует о высокой степени кристалличности осадков сплава, рис. 1.

Анализ данных штрих-рентгенограмм позволяет заключить, что фазовый состав пленок сплава Cu-Ni, осажденных в гальваностатическом режиме, при любых условиях синтеза представлен исключительно α-фазой твердого раствора. Наличие на некоторых рентгенограммах пиков, соответствующих чистой меди, можно объяснить влиянием медной подложки. Так, пик меди (2θ=50,73) имеет максимальную интенсивность при толщине покрытия 1 мкм, а при толщине 10 мкм и более этот пик исчезает совсем, так как сплав полностью экранирует медную основу.



*а – толщина 1 мкм, б – 5 мкм, в – 10 мкм,
 з – мультислойное покрытие, полученное в импульсном режиме, Σ 8 мкм*

Рисунок 1 – Штрих-рентгенограммы покрытий Cu-Ni

Найдено, что параметр ячейки кубической решетки и соответствующая ей концентрация никеля зависит от толщины пленки сплава. По мере осаждения покрытия содержание никеля в нем уменьшается, а параметр решетки увеличивается, табл. 1. Рентгенографический анализ покрытий, осажденных в импульсном режиме, показал наличие трехфазной системы, представленной тремя твердыми α-растворами, табл. 1. Этот факт свидетельствует о том, что полученное покрытие микронеоднородно: наравне со слоями, обогащенными медью и никелем, покрытие включает области с усредненной концентрацией компонентов.

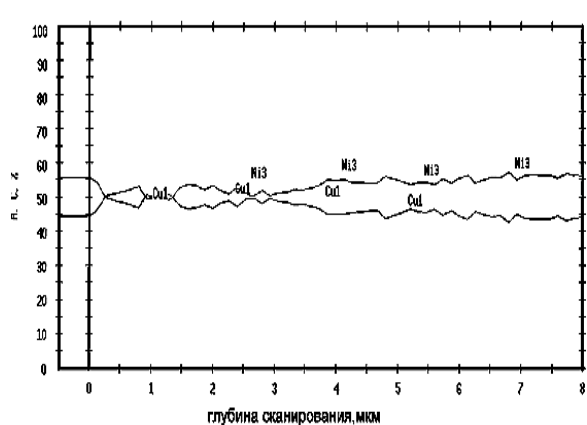
Таким образом, можно говорить об отсутствии четкой многослойной структуры и существовании какого-то механизма перераспределения вещества в пленках сплава. Полученные данные согласуются с результатами исследования распределения атомов меди и никеля по глубине многослойного покрытия.

Изучение характера распределения атомов металлов по толщине пленок Cu-Ni, полу-

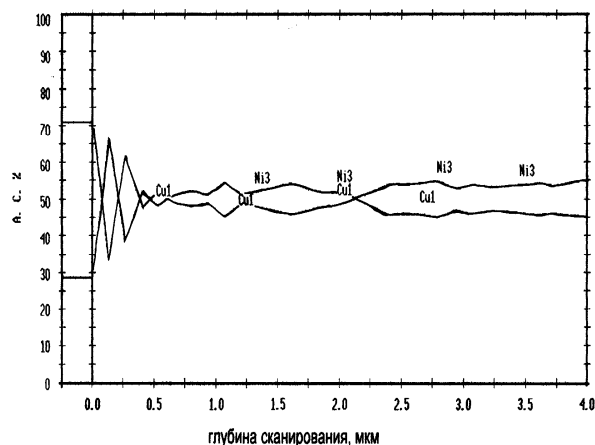
ченных в гальваностатических условиях, методом Оже электронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением показало, что их состав практически одинаков по всей глубине сканирования, рис. 2, а.

Таблица 1 – Данные рентгенографического исследования образцов покрытий Cu-Ni, осажденных из полилигандного электролита

Режим осаждения	Толщина покрытия, мкм	Параметр кубической решетки a , Å	Содержание Ni в тв. р-ре, ат. %
Гальваностатический	1	3,55	70
Гальваностатический	5	3,56	60
Гальваностатический	10	3,57	50
Импульсный	Сум. толщ. 8, $d_{Ni} = d_{Cu} = 0,1$	$a_1 = 3,54$ $a_2 = 3,57$ $a_3 = 3,59$	80 50 20



а



б

Рисунок 2 – Профиль распределения меди и никеля в покрытии, полученном:
а – в гальваностатическом режиме, б – в импульсном режиме осаждения

Вместе с тем известно, что интегральный состав тонких пленок сильно зависит от толщины. Результаты наших исследований свидетельствуют о снижении концентрации никеля в пленке Cu-Ni по мере увеличения ее толщины [1]. Таким образом, можно предположить, что в пленках происходят процессы переноса вещества. Однако объяснить это явление только процессом твердофазной диффузии нельзя. Скорость протекания диффузии в твердых телах при комнатных температурах очень мала. Объяснить выравнивание концентрации компонентов в покрытии можно, по-видимому, тем, что явление переноса вещества происходит непосредственно в процессе электроосаждения сплава в псевдооживленном прикатодном слое.

Исследованием пленок Cu-Ni, полученных в импульсном режиме, установлено, что покрытия представляют собой слоистые системы только в приповерхностных областях, рис. 2, б. В глубине покрытия сплав становится практически равномерным. Этот факт может быть объяснен эффектом вставания слоев меди и никеля друг в друга при электрокристаллизации отдельных слоев. Важно подчеркнуть отсутствие кислорода в глубине покрытий, рис. 2, что свидетельствует, во-первых, о плотности и беспористости покрытий, что подтверждается данными электронной микроскопии об их очень плотной структуре, в которую не может диф-

фундировать кислород воздуха; во-вторых, об отсутствии включения в сплав кислородсодержащих продуктов неполного восстановления металлов в процессе электрокристаллизации.

Химический состав поверхности и приповерхностных слоев пленок Cu-Ni был исследован методом РФЭС. Результаты проведенного исследования, рис. 3, свидетельствуют о включении кислородсодержащих соединений меди и никеля в состав приповерхностной зоны покрытий, толщиной до 10 нм. Так как единственный обнаруженный пик в спектрах Cu 2p_{3/2} имеет значение $E_{CB} = 932,3$ эВ и может принадлежать не только Cu₂O, но и Cu, анализировали спектр Cu (LMM) в области Оже-перехода. Линия этого спектра имеет сложную форму с пиками, соответствующими как меди ($E_{CB} = 334,8$ эВ), так и Cu₂O ($E_{CB} = 337,0$ эВ). Анализ пика Ni 2p_{3/2} в РФЭС спектре атомов никеля показал присутствие соединений NiO ($E_{CB} = 854,9$ эВ) и Ni(OH)₂ ($E_{CB} = 855,6$ эВ) [20, 21]. Разложение пика O 1s на отдельные составляющие позволило определить, что атомы кислорода входят в состав следующих соединений: Cu₂O ($E_{CB} = 530,3$ эВ), NiO ($E_{CB} = 854,9$ эВ) и Ni(OH)₂ ($E_{CB} = 855,6$ эВ) [20, 21].

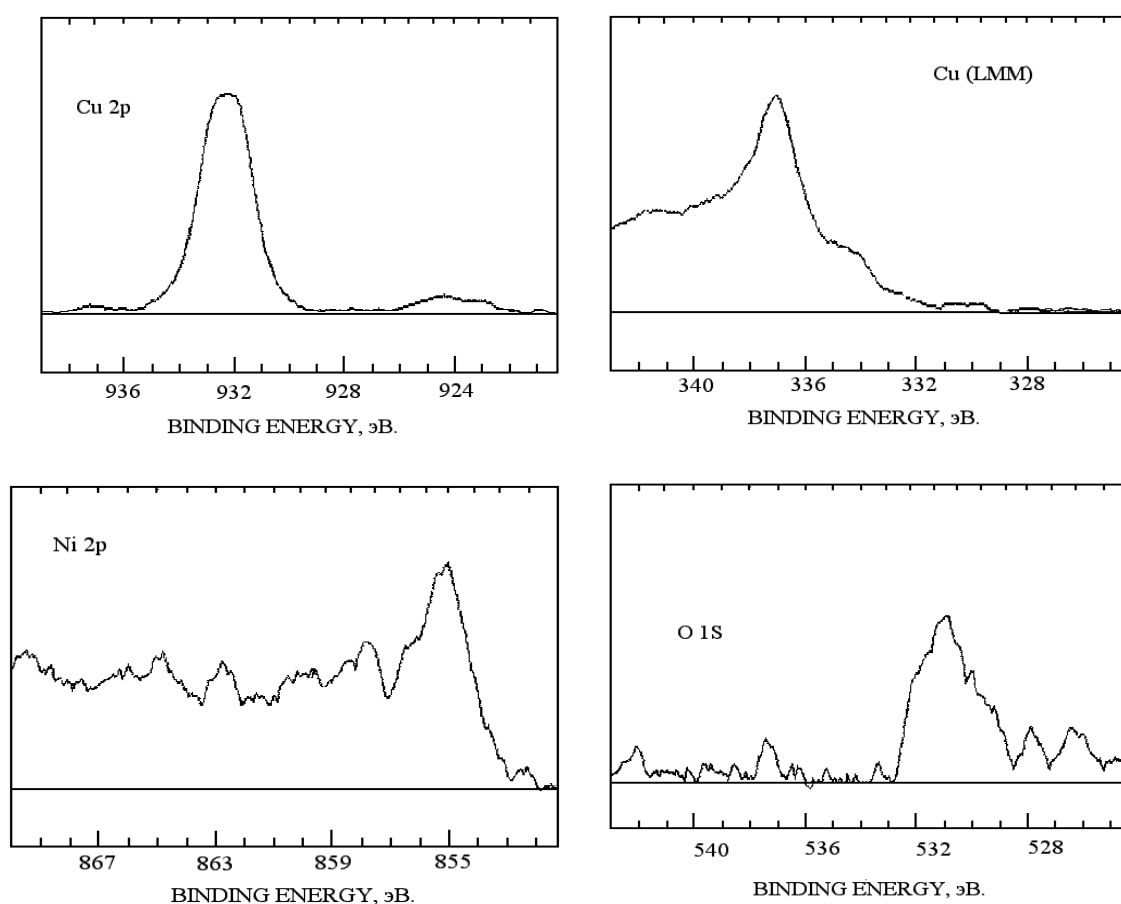
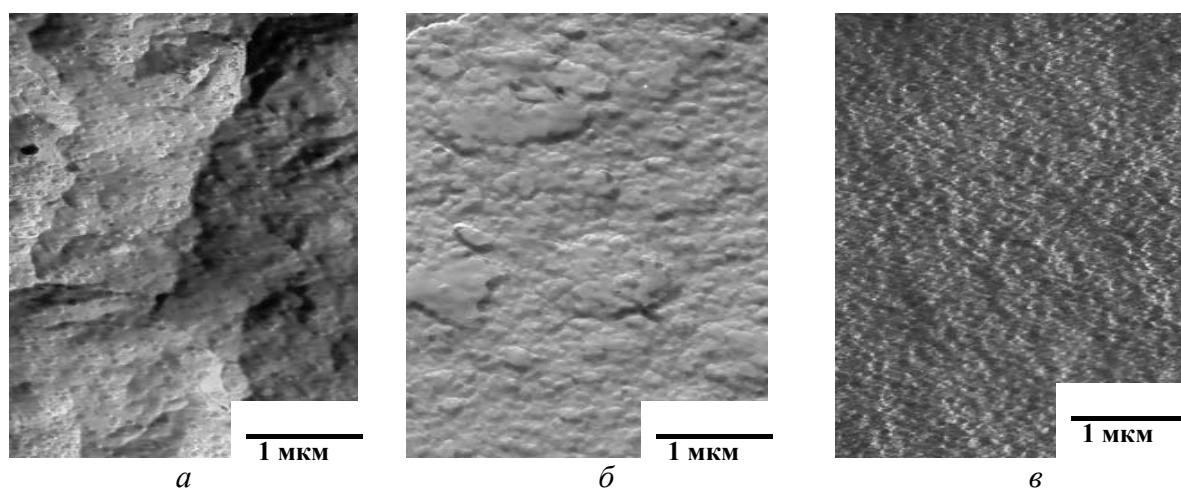


Рисунок 3 – РФЭС спектры атомов меди, никеля, кислорода в пленках Cu-Ni

Исследование приповерхностных слоев покрытий методом РФЭС в сочетании с ионным травлением показало, что с увеличением глубины травления от 2 до 12 нм доля кислородных соединений быстро убывает. Сопоставляя эти данные с результатами полученными методом Оже спектроскопии, можно говорить о наличии на поверхности сплава тонкой оксидной пленки толщиной 8-10 нм. По-видимому, ее происхождение связано с окислением поверхности сплава кислородом воздуха. Данное предположение согласуется с известными данными о толщине оксидных слоев, формирующихся на поверхности никеля и меди при их хранении на воздухе [4-6, 9, 10].

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры покрытий Cu-Ni, полученных в гальваностатическом режиме, на разных стадиях их роста показало, что рельеф их

поверхности изменяется по мере увеличения толщины покрытия, рис. 4. Так, поверхность пленок толщиной ~ 1 мкм микронеоднородная; на ней отчетливо прослеживаются частицы трех типов, рис. 4, *а*. Частицы первого типа округлые, их средние размеры составляют 20-30 нм, изредка встречаются овальные частицы с размерами 60-70 нм; они хаотично распределены по поверхности пленки. Частицы второго типа представляют собой агрегаты неправильной формы, их размеры достигают 1-2 мкм. Такие крупные куполообразные частицы, по-видимому, являются вторичными образованиями, состоящими из частиц третьего типа. Частицы третьего типа не имеют контрастных границ, их форма неправильна, а размеры находятся в пределах 200-400 нм.



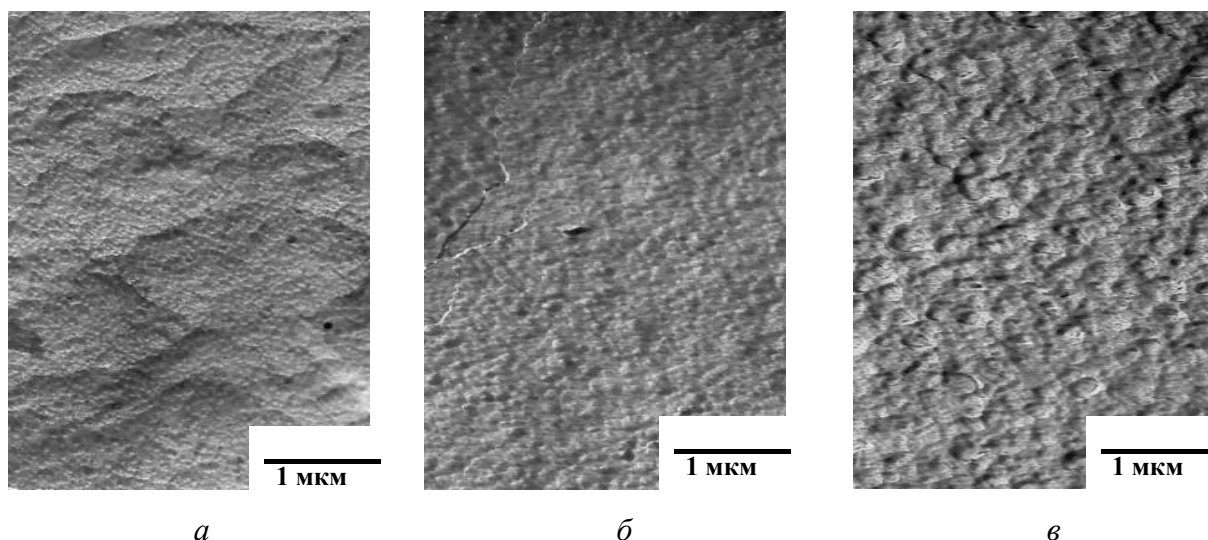
а – покрытие толщиной 1 мкм, *б* – 5 мкм, *в* – 10 мкм

Рисунок 4 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности пленок Cu-Ni, осажденных в гальваностатическом режиме

По мере увеличения толщины покрытия крупные куполообразные агрегаты становятся все менее выраженными, рис. 4, *б*, *в*, поскольку формирование новых зародышей интенсивно происходит на дефектах, а именно – на стыках отдельных зерен. По-видимому, именно этот процесс приводит к выравниванию микрорельефа поверхности. Поверхность пленок толщиной ~ 10 мкм однородна и представлена частицами одного типа. Эти частицы представляют собой зерна округлой формы с размерами $\sim 60-80$ нм. Для структуры поверхности этих пленок характерна равномерность распределения и высокая плотность упаковки частиц. Таким образом, можно утверждать, что по мере роста покрытия структура его поверхности становится все более однородной и мелкокристаллической.

Исследование микроструктуры покрытий, осажденных в импульсном режиме, показало, что их поверхность состоит из очень мелких зерен, объединенных в агрегаты. Размеры отдельных частиц составляют 20-30 нм, размеры агрегатов ~ 1 мкм, рис. 5, *а*.

Структура покрытий, полученных в импульсном режиме, схожа со структурой тонких (до 1 мкм) покрытий, полученных в гальваностатическом режиме. Это сходство проявляется в наличии в обоих случаях крупных (до 2 мкм) агрегатов и мельчайших частиц размером до 30 нм. Главное отличие состоит в том, что на поверхности мультислойных покрытий количество мелких зерен значительно больше, и они более плотно упакованы, рис. 5, *а*, *б*. Это отличие, возможно, объясняется тем, что в импульсном режиме очень интенсивно протекают процессы зародышеобразования.



а – мультислойного (импульсного) покрытия, б – гальваностатического покрытия, в – металлургического аналога

Рисунок 5 – Микроструктура поверхности сплава Cu-Ni толщиной 10 мкм

Таким образом, установлено, что структура электролитических сплавов Cu-Ni является многоуровневой. Томпаковые покрытия сформированы из очень плотно упакованных зерен с размерами 60-80 нм (полученные в импульсном режиме – 20-30 нм). Это на 1-2 порядка меньше, чем в металлургических аналогах, рис. 5, в. В стыках зерен и на их поверхности имеется множество мельчайших частиц, т. е. сами эти зерна образованы зародышами с размерами ~3-5 нм. В свою очередь, зерна объединяются в расплывчатые вторичные конгломераты с размерами до ~1-2 мкм.

Испытания коррозионной устойчивости полученных пленок различными методами – в 0,1 М H₂SO₄ и камере 100 % влажности – показали, что коррозионная стойкость томпаковых образцов резко повышается с увеличением толщины пленки от 5 до 10 мкм, табл. 2. В ряде случаев пленки Cu-Ni превосходят по своей коррозионной устойчивости электрохимический блестящий никель.

Таблица 2 – Потеря массы (Δm) образцами Cu-Ni в 0,1 М H₂SO₄ при 50 °С, мг/см²

Покрытие	$\Delta m, \text{мг/см}^2$		
	30 мин	60 мин	90 мин
Cu-Ni (1 мкм)	0,018	0,018	0,036
Cu-Ni (5 мкм)	0,020	0,020	0,020
Cu-Ni (10 мкм)	0,004	0,004	0,004
Cu-Ni (8 мкм), импульсный режим	0,09	0,17	0,22
Гальваническая медь (10 мкм)	0,080	0,100	0,120
Гальванический никель (10 мкм)	0,006	0,006	0,008

В камере тепла и влажности все испытанные пленки сплава выдерживают без изменения внешнего вида до 14 суток, в том числе при распылении соляного раствора, но даже после помутнения поверхности образцы восстанавливаются до исходного состояния в результате промывки водой.

Эффект резкого увеличения коррозионной устойчивости покрытий с ростом толщины, по-видимому, связан как с уменьшением размера зерен, составляющих сплав, так и с зарастани-

ем сквозных пор в покрытии, табл. 3. Особо следует отметить необычное поведение в кислой среде мелкокристаллических, плотно упакованных томпаковых покрытий, полученных в импульсном режиме. Обычно наиболее мелкозернистые металлы и сплавы являются и более химически стойкими. Сильная коррозия этих пленок в растворе кислоты обусловлена, вероятно, наличием на их поверхности гальванопар (раствор, обогащенный медью – раствор, обогащенный никелем). В таких условиях процессы коррозии протекают особенно интенсивно. Процесс формирования гальванопар, по-видимому, связан с тем, что покрытия, синтезированные в импульсном режиме, представляют собой фасеточные структуры, состоящие из отдельных наноостровков. В щелочных и нейтральных средах этого эффекта не наблюдается вследствие формирования на поверхности сплава плохо растворимых гидроксосоединений меди и никеля.

Как видно из данных табл. 3, сквозная пористость покрытий Cu-Ni (определяемая методом окрашивания пор) быстро уменьшается по мере роста их толщины. Так, пленки толщиной 10 мкм уже практически беспористы. Следует заметить, что это справедливо лишь для ровных поверхностей, тогда как острые края и неровности детали сложной формы еще долго могут оставаться пористыми. Поэтому для получения качественного защитного покрытия важна предварительная шлифовка или химическая полировка деталей, приводящая к сглаживанию неровностей поверхности.

Таблица 3 – Пористость покрытий Cu-Ni на стальной основе

Толщина покрытия Cu-Ni	2 мкм	4 мкм	8 мкм	10 мкм
Число пор на 1 см ² <i>α- на ровной поверхности</i>	0,5-0,6	0,3-0,4	0,1-0,2	~0
Число пор на 1 см ² <i>β- на краях и неровностях</i>	10-12	6-8	4-5	3-4

Для ускоренной оценки особенностей электрохимической коррозии медно-никелевых покрытий в реальных условиях было проведено исследование их потенциодинамического растворения в среде 3 % NaCl. Экстраполяцией кривых анодного растворения покрытия и катодного выделения H₂ определены токи и потенциалы коррозии томпаковых пленок в соляной среде, табл. 4. Установлено, что медно-никелевые покрытия, содержащие 30-50 ат. % Ni, характеризуются более высоким значением потенциала коррозии (-0,46-0,47 В) по сравнению с чисто никелевым покрытием (-0,56 В). Следует отметить тот факт, что по мере роста концентрации меди в сплаве, потенциалы коррозии и токи коррозии изменяются незначительно. Следовательно, гальванические покрытия Cu-Ni характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью в жидких соляных средах, чем никелевые покрытия той же толщины.

Установлено, что адгезия томпакового покрытия к подложке мало зависит от природы металла основы. При соответствующей предварительной обработке поверхности подложки все полученные покрытия обладают высокой адгезией, как к стальной и медной, так и алюминиевой основе. Все полученные покрытия пластичны и не растрескиваются при перегибах вплоть до разрушения основы. Обнаружено, что внутренние напряжения в покрытиях Cu-Ni (угол отклонения образца от плоскости 20-22°) несколько больше, чем в медных пленках (угол отклонения 5-8°), но меньше, чем в никелевых (28-30°). Очевидно, основной причиной внутренних напряжений в покрытиях является включение водорода, восстановление которого является конкурирующим процессом при осаждении никеля и сплава Cu-Ni, но слабо выражено при осаждении меди. В толстых пленках на изделиях сложной формы незначительные напряжения в томпаковых покрытиях нивелируются, в особенности после их прогрева.

Таблица 4 – Потенциал коррозии и плотность тока коррозии покрытий Cu-Ni

Покрытие по стали, толщина – 6 мкм	Потенциал коррозии, В	Плотность тока коррозии, мкА/дм ²
Сплав Cu-Ni (~30 ат. %)	-0,46	0,08
Сплав Cu-Ni (~50 ат. %)	-0,47	0,08
Гальванический никель	-0,56	0,60

Механическая прочность защитных покрытий Cu-Ni была испытана методом нанесения на полученные пленки сплава сетки царапин. Отслаивания покрытий не наблюдается вплоть до уменьшения шага сетки до 1 мм. Удельная электропроводность пленок Cu-Ni составляет $1,13 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что на два порядка меньше, чем литого сплава с содержанием никеля ~30 % и может представлять собой дополнительную защиту при тушении возгорания на установках и бытовых приборах под напряжением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований влияния условий и режимов электролиза на состав, структуру и свойства получаемых покрытий на основе бинарного сплава Cu-Ni установлено следующее. По данным рентгенофазового исследования пленки Cu-Ni, полученные в гальваностатическом режиме, представляют собой α -раствор меди в никеле с долей никеля от 45 до 65 %; они сформированы из частиц с размерами 40-70 нм, причем в стыках зерен и на их поверхности имеется множество мельчайших частиц с размерами ~5 нм. Поверхность и приповерхностный слой пленок модифицированы оксидами меди и никеля, но в объеме пленок оксиды практически отсутствуют.

Применение импульсного режима электролиза позволило получать плотные блестящие покрытия Cu-Ni, состоящие из нескольких твердых растворов с долей никеля от 20 до 80 %, по своему внешнему виду значительно более декоративные, чем покрытия, осажденные в стационарных условиях. Доказано, что в мультислойных покрытиях количество мелких зерен значительно больше, чем в гальваностатических (средние размеры зерен – 20-30 нм) и они более плотно упакованы, поскольку в импульсном режиме очень интенсивно протекают процессы зародышеобразования. Установлено, что покрытия, полученные в импульсном режиме, не являются истинно слоистыми системами, что может быть объяснено эффектом вращающихся слоев меди и никеля друг в друга при электрокристаллизации отдельных слоев в результате низкотемпературной диффузии атомов меди и никеля по границам наноразмерных зерен.

Установлено, что все полученные пленки устойчивы к жидкостной и аэрозольной коррозии в щелочных и соляных средах, а покрытия, синтезированные в гальваностатическом режиме – и в кислых. В ряде случаев покрытия Cu-Ni превосходят по своей коррозионной устойчивости электрохимический блестящий никель. Все изученные пленки гальванического сплава малопористы, пластичны, плохо электропроводны и имеют высокую адгезию к стальной и алюминиевой основе.

Таким образом, томпаковые электрохимические покрытия, синтезированные из нового полилигандного совмещенного электролита, в перспективе являются надежной защитой от жидкостной и аэрозольной коррозии ответственных деталей ранцевых установок пожаротушения. Методы их получения технически надежны, просты и экономичны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рева, О.В. 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 / О.В. Рева, С.А. Михалюк, В.В. Богданова // Вестник КИИ МЧС. – 2012. – № 1. – С. 40–49.
2. Поветкин, В.К. 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 / Гамбург Ю.Д. – М. : РАН ИФХ, Янус-К. – 1997. – 384 с.
4. Рева, О.В. 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.
5. Харламов, В.И. Особенности микрораспределения электролитических сплавов и их компонентов / В.И. Харламов, С.С. Кругликов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 780–788.
6. Воробьева, Т.Н. 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 // Гальванотехн. и обраб. поверхн. – 1997. – Т. 5. – № 3. – С. 26–35.
7. Судзуки, К. Аморфные металлы. / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М. : Metallurgia, 1987. – 328 с.
8. Поветкин, В.В. 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.
9. Воробьева, Т.Н. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных пленок сплава олово-медь / Т.Н. Воробьева, В.П. Бобровская // Вестник БГУ. Сер. 2. – 1995. – № 2. – С. 19–23.
10. Воробьева, Т.Н. Состав и структура электрохимически осажденных пленок никель-олово / Т.Н. Воробьева, В.П. Бобровская, В.В. Свиридов // Весці АН Беларусі, Сер. хім. навук. – 1997. – № 3. – С. 38–43.
11. Костин, Н.А. Импульсный электролиз / Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. – Киев : Наук. думка, 1989. – 168 с.
12. Wouters, G. Electrochemical Diagnostic of Bright Tin Deposition in View of the Electrolytic Synthesis of NiP/Sn Multilayers / G. Wouters, M. Brataeva, J.P. Celes and J.R. Roos // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141, № 2. – P. 397–401.
13. Точицкий, Т.А. О механизме формирования ультратонких электролитических пленок никеля на меди / Т.А. Точицкий, В.М. Федосюк, А.В. Болтушкин, А.Э. Дмитриева // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 201–205.
14. Hofler, H.J. Diffusion on Bismuth and Gold in Nanocrystalline Copper / H.J. Hofler, R.S. Averback, H. Hahn // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74, № 6. – P. 3832–3839.
15. Detzel, Th. Substrate Diffusion in Metastable Ultrathin Films: Iron on Cu (001) / Th. Detzel, M. Memmel // Phys. Rev.(B). – 1994. – Vol. 49, № 8. – P. 5599–5605.
16. Гольдинер, М.Т. О размерном эффекте при диффузии в тонких пленках / М.Т. Гольдинер, В.Б. Сапожников // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24, № 8. – С. 2511–2512.
17. Poate, I.M. Thin Films - Interdiffusion and Reactions / Ed. by I.M. Poate, K.N. Tu, I.W. Mayer. – N.Y. : The Electrochem. Soc. John Wiley & Sons, 1978. – 578 p.
18. Гуров, К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. – М. : Наука, 1981. – 350 с.
19. Брик, В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах / В.Б. Брик. – Киев : Наукова думка, 1985. – 232 с.
20. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. / В.И. Нефедов. – М. : Химия. – 1984. – 256 с.
21. Бригс, Д. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под. ред. Д. Бригса и М. Сиха. – М. : Мир. – 1987. – 600 с.