

УДК 441.138.3

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯМИ Ni-Sn

1. Особенности осаждения и зависимость состава покрытий от условий синтеза

Рева О.В.*, к.х.н., доцент, Кузнецов Б.В.***, к.х.н., Углов В.В.***, д.ф-м.н., профессор, Урбанович Е.А.*

*Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

** Белорусский государственный университет

e-mail: volha107@rambler.ru

Проведено исследование закономерностей формирования сплава Ni-Sn из электролитов нового комплексного типа. Разработаны новые совмещенные дифосфатно-глициново-хлоридные растворы, не требующие подогрева, в которых блокированы явления катодной пассивации. Проведено исследование зависимости химического состава пленок от условий синтеза и состава электролитов. Разработаны способы регулирования содержания компонентов в сплаве.

The research of the laws the Ni-Sn alloy formation from new complex type electrolytes is carried out. Novel combined pyrophosphate-glycine-chloride solutions that do not require heating, in which blocked the phenomenon of cathodic passivation are developed. The chemical composition of the films in depends on the synthesis conditions and electrolyte compositions are investigated. The ways of regulation the components maintenance in an alloy are developed.

(Поступила в редакцию 4 декабря 2012 г.)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует проблема повышенного износа и преждевременного выхода из строя пожарно-технического оборудования по причине интенсивной коррозии ответственных деталей. Особенно подвержены коррозии составные части пожарного насоса, которые контактируют с растворами пенообразователя, поскольку применяемые в огнетушащих средствах поверхностно-активные вещества имеют сильно кислую или щелочную среду и активно взаимодействуют со сплавами железа и алюминия, из которых в основном изготавливается пожарная аварийно-спасательная техника; отдельные элементы кузова, ходовая часть автомобиля, емкости для пенообразователя, сварные швы цистерн, резьбовые соединения оборудования и др., рис. 1.

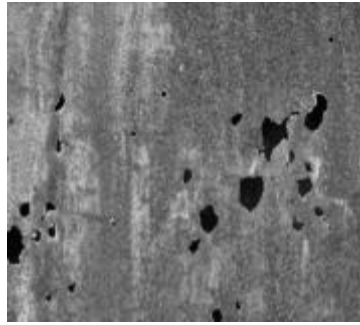
Серьезной проблемой является преждевременная потеря упругости, механической прочности и геометрической конфигурации трущихся или находящихся под давлением деталей в условиях резких многократных перепадов температур, агрессивных газовых и жидкостных сред, что приводит к внеплановому ремонту и финансовым затратам на восстановление боевой готовности как автомобиля, так и пожарно-технического оборудования.

Данную проблему можно решить нанесением на уязвимые детали защитных покрытий – например, гальванических сплавов или композиционных материалов на их основе – устойчивых в агрессивных средах, износостойких, пластичных и паяемых. Несмотря на то, что существует много способов нанесения защитных композиционных покрытий, различающихся как по эффективности и экономичности, так и по техническим

параметрам и перечню обрабатываемых деталей: вакуумное напыление, термическое разложение паров карбониллов металлов, пиролиз в вихревой камере, электродуговая наплавка, и др., методы гальванотехники гораздо более экономичны и технологичны; обеспечивают высокую скорость осаждения и толщину покрытий, равномерность толщин на деталях сложной формы; не требуют вакуумного или электрораспылительного оборудования, а также позволяют получать покрытия с широким диапазоном вариации компонентов, необычным фазовым составом и микроструктурой и принципиально иными механическими и физическими свойствами [1-4].



Коррозия элемента ходовой части



Коррозия цистерны



Коррозия напорного патрубка

Рисунок 1 – Фотографии прокорродировавших деталей аварийно-спасательной техники

Электрохимически возможно получать композиционные материалы очень разнообразного состава и свойств; однако чаще всего используются сплавы на основе меди (Cu-Sn, Cu-Ni, Cu-Zn, Cu-Bi) и никеля (Ni-P, Ni-Cr, Ni-W, Ni-Mo, Ni-Cd, Ni-Sn) [2-8]. Следует учесть, что особенно интересными и перспективными свойствами могут обладать микрогетерогенные материалы с включением олова и его соединений (интерметаллидов, твердых растворов, аморфной фазы), поскольку гальванопокрытия будут не только коррозионностойкими, но и достаточно пластичными и паяемыми, что немаловажно при ремонте и техобслуживании аварийно-спасательного оборудования, в том числе с разборкой резьбовых соединений. Включение олова придает защитным покрытиям упругость, уплотняющую и самосмазывающую способность, в отличие от чрезмерно твердых композиционных материалов, которые растрескиваются и отшелушиваются от нарезных колец, втулок и других метизных деталей. Поэтому в настоящий момент широкий научный и практический интерес представляет электрохимический синтез покрытий из сплавов олова, в первую очередь с никелем.

Гальванические покрытия сплавом Ni-Sn в перспективе одновременно обладают высокой коррозионной и износостойкостью, способностью к пайке, пластичностью [2-8]. Однако их промышленное применение сдерживается недостаточной изученностью процессов, протекающих на границе раздела фаз сплав/электролит и в объеме растворов, что не позволяет воспроизводить и синтезировать пленки с заданными свойствами. Несмотря на обилие литературных данных, только в незначительном количестве источников фазовый состав и структура полученных покрытий сопоставляются с условиями синтеза. Относительное содержание металлов в сплаве достаточно сложным образом зависит от многих факторов: повышение плотности тока, понижение температуры электролита, отсутствие перемешивания способствуют повышению процентного содержания в сплаве более электроотрицательного компонента (никеля) [2, 5, 6, 9, 10].

Совместное восстановление на катоде нескольких катионов может быть достигнуто регулированием концентрации катионов в электролите и величин перенапряжения их разряда на катоде [2, 8, 9], причем доказано, что формирование комплексов сложного состава

введением лигандов на порядок эффективнее [2-11]. В тех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовывать твердый раствор или химическое соединение, в результате сплавообразования может происходить самопроизвольное сближение потенциалов их восстановления [2, 3, 10]. Необходимо отметить, что электрохимические потенциалы олова и никеля достаточно близки: $E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,14$ В; $E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,23$ В, что объясняет их эффективное соосаждение в сплав, которое еще более интенсифицируется при добавлении в электролиты ионов Cl^- и F^- [2, 4, 5, 8, 9, 12, 13].

В практике гальванического осаждения сплавов олова, в том числе с никелем, применяют различные комплексные анионы: цианиды, станнаты, цинкаты, пирофосфаты, оксалаты, цитраты, тартраты и др. [2-8, 14-17]. Кроме того, в качестве средства улучшения структуры покрытий и предотвращения направленного роста крупных кристаллов (вискеров) применяют выравнивающие добавки: различные поверхностно-активные вещества и коллоидные растворы, костяной клей, желатину, α - и β -нафтол, фениламин и др. [4, 8, 9]. Олово относится к числу металлов, разряд катионов которого при наличии в электролите небольших количеств ПАВ протекает с высокой химической поляризацией с образованием на катоде плотных адсорбционных пленок. Осаждение сплава Ni-Sn описано также из хлоридно-фторидных, сульфатных, фтороборатных, сульфаматных электролитов и других, различающихся доминирующими в них лигандами [1, 4, 15-19]. Однако практически все они характеризуются низкой скоростью осаждения сплава, нестабильностью, катодной пассивацией и высокими рабочими температурами.

Цель данной части работы состояла в изучении особенностей электрохимического осаждения сплавов Ni-Sn из электролитов различных типов и в разработке раствора, позволяющего получать покрытия с заданными свойствами с высокой скоростью в отсутствие подогрева.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основе данных наших предыдущих исследований [13, 18, 19] для осаждения сплава Ni-Sn был выбран базовый дифосфатный электролит состава: NiCl_2 – 0,10 моль/л, SnCl_2 – 0,20 моль/л, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,75 моль/л, глицин – 0,20 моль/л (рН 8,5, i 0,5-1 А/дм², Т 55-60 °С), который был модифицирован рядом добавок. Осаждение сплавов Ni-Sn проводили в гальваностатическом режиме из электролитов, содержащих ионы обоих металлов. Варьировали соотношение концентраций ионов соосаждаемых металлов, лиганды, рН растворов (1-8), температуру осаждения (20-50 °С), плотность тока (0,1-1 А/дм²). В качестве модельных подложек применяли металлургическую медную фольгу, т. к. при толщине более 8 мкм влияние подложки на свойства покрытий нивелируется.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, включающей платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения: $E^0 = +0,202$ В относительно стандартного водородного электрода. Циклические поляризационные кривые записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ 50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки составляла 20 мВ/с, что обычно используется для подобных исследований. Регистрацию потенциодинамических кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4–003. Циклические поляризационные кривые в электролитах осаждения сплава Ni-Sn снимали для электродов из медной фольги. Рабочая поверхность всех электродов составляла 0,5 см²; нерабочие участки изолировали химически стойким лаком. Все измерения проводили при температуре 19 ± 2 °С при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Для каждого опыта брали новую порцию раствора в количестве 50 мл. Опыты повторяли по 3-5 раз, каждый раз используя новый электрод. Все потенциалы приведены относительно стандартного хлорсеребряного электрода.

Расчет выхода по току для сплава определялся по следующей формуле:

$$\omega = \frac{\Delta m_{\text{практ}}}{\Delta m_{\text{теор}}} \times 100\%, \text{ причем } \Delta m_{\text{практ.}} = \frac{I \cdot t \cdot (\% \text{Sn} \cdot q_{\text{Sn}} + \% \text{Ni} \cdot q_{\text{Ni}})}{100\%},$$

где I – ток [А];

t – время осаждения [с];

$q_{\text{Sn}}, q_{\text{Ni}}$ – электрохимические эквиваленты меди и никеля [мг/Кл], $q_{\text{Sn}} = 0,6165$ мг/Кл, $q_{\text{Ni}} = 0,3041$ мг/Кл;

$\% \text{Sn}, \% \text{Ni}$ – атомные % олова и никеля в сплаве.

Толщину покрытий оценивали весовым методом по приросту массы, принимая плотность покрытий равной $8,05 \text{ г/см}^3$ (усредненное значение для металлургического сплава). Взвешивание образцов до и после нанесения покрытий производили на аналитических весах ВРЛ-200 с погрешностью $\pm 0,05$ мг.

Химический состав сплавов определяли методом глубокого электронно-зондового микрорентгено-спектрального анализа покрытий на рентгеновском микроанализаторе (EDX) типа RONTES, являющегося приставкой к электронному микроскопу LEO-1420. Чувствительность прибора – 1-2 мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из базового слабощелочного дифосфатного электролита при температурах 55-60 °С осаждаются плотные серебристые пленки сплава со скоростью $\sim 15-17$ мкм/ч, приобретающие блеск после достижения толщины 5 мкм, с высокой адгезией к подложке. Однако при охлаждении электролита поверхность образца быстро и необратимо пассивируется; при комнатной температуре осаждение сплава невозможно. Кроме того, в ряде случаев даже при оптимальном температурном режиме при длительном осаждении сплава наблюдается постепенная пассивация катода продуктами неполного восстановления олова и никеля.

Базовый дифосфатный электролит был модифицирован введением глицина до 0,4 моль/л, вариацией концентрации хлорида никеля до 0,3 моль/л и соляной кислоты ~ 50 мл/л, так что pH раствора достигал $\sim 0,5$. Предположительно в новых дифосфатно-хлоридных растворах происходит формирование не только дифосфатных, хлоридных или глициновых комплексов никеля и олова типа $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ и $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, SnCl_4^{2-} , SnCl_3^- , NiCl_4^{2-} , $\text{Ni}(\text{gly})_3^-$, но и смешанных дифосфатно-хлоридных, дифосфатно-глициновых или хлоридно-глициновых, обладающих другими скоростями диффузии и потенциалами разряда на катоде; в связи с этим электролит нового комплексного типа может обладать принципиально новыми свойствами. Кроме того, в состав электролита были введены добавки, являющиеся ПАВ и блескообразователями для никеля и олова (сахарин, желатина и ЛТИ).

При изучении зависимости скорости осаждения покрытий Ni-Sn из модифицированных растворов от различных факторов (плотность тока, соотношение концентраций ионов Ni:Sn в электролите, температура) было установлено следующее. Исследуемая группа новых дифосфатно-хлоридно-глициновых электролитов характеризуется необычной особенностью: электроосаждение покрытий значительно быстрее и качественнее протекает при комнатной температуре, достигая 15-18 мкм/ч; тогда как для стандартных дифосфатных электролитов для той же скорости электрокристаллизации рекомендуется температура 50-60 °С. Для исследуемых электролитов нового комплексного типа при повышении температуры происходит активное формирование на поверхности катода темных продуктов неполного восстановления никеля и олова и быстрое прекращение осаждения покрытия. Очевидно, в сильноокислом электролите с

достаточно высокой концентрацией соляной кислоты формируются комплексные ионы никеля и олова не только дифосфатные, но и хлоридные и смешанные, для которых скорости диффузии и разряда на поверхности катода наиболее оптимально сочетаются при низких температурах.

Для всех исследованных электролитов (с преобладанием в составе ионов олова, ионов никеля, равных их концентрациях) наблюдаются общие закономерности. С ростом плотности тока происходит устойчивое увеличение скорости осаждения покрытий до $i = 0,8 \text{ А/дм}^2$ (достигающей 18-24 мкм/ч), после чего происходит замедление осаждения пленок, что соответствует классическим закономерностям синтеза гальванопокрытий. При повышении плотности тока более 1 А/дм^2 покрытие не только осаждается существенно медленнее, но и становится визуально рыхлым, неравномерным, на образцах появляются темные вкрапления оксо- и гидроксо соединений олова или никеля, на краях плоского образца появляются вискры (оловянные «усы» в виде «морозного узора») и крупные дендриты. По всей вероятности, это вызвано тем, что скорость диффузии комплексных ионов начинает преобладать над скоростью их десольватации и восстановления, и соответственно, происходит рост количества продуктов неполного восстановления металлов на поверхности катода, формирование которых тормозит осаждение сплава. Таким образом, установлено, что для исследуемой группы новых растворов электросинтеза покрытий Ni-Sn оптимальным представляется диапазон плотностей тока $0,1-0,9 \text{ А/дм}^2$ при комнатной температуре.

По результатам гравиметрических исследований четко видно, рис. 1, а, что при равных концентрациях ионов Ni и Sn в электролите скорость осаждения сплава несколько меньше, чем в случае превалирования ионов олова. Но при существенном преобладании в электролите ионов никеля ($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Sn}^{2+}] = 2:1$) скорость электрокристаллизации сплава заметно возрастает. Установлено также, что при увеличении концентрации ионов никеля в растворе увеличивается и максимально допустимая плотность тока, и, соответственно, максимально достижимая скорость осаждения покрытия Ni-Sn.

Необходимо отметить, что покрытия Ni-Sn при любых соотношениях концентраций ионов Ni:Sn в электролите имеют визуально равномерную, но матовую микрошероховатую поверхность. При увеличении концентрации ионов никеля в растворе поверхность пленок приобретает более светлый оттенок и визуально становится более ровной и полублестящей.

Изучение изменения скорости осаждения и толщины покрытий от времени синтеза при фиксированной плотности катодного тока показало, что в оптимальной области плотностей тока по мере роста покрытия толщина его увеличивается линейно при практически неизменной скорости, рис. 1, б, т. е. пассивация поверхности катода отсутствует.

Этот факт чрезвычайно важен при нанесении покрытий на детали аварийно-спасательного оборудования, где могут потребоваться достаточно большие толщины защитных пленок – до 30 и более мкм. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в процессе осаждения покрытий Ni-Sn из новых дифосфатно-хлоридных электролитов поверхность катода не пассивируется со временем и толщина синтезируемого покрытия в оптимальной области плотностей тока практически не ограничена. Эти данные подтверждаются расчетами выхода сплава по току, согласно которым ВТ в оптимальном диапазоне плотностей тока составляет 95-97 %, что с учетом возможного восстановления водорода необычно высоко.

Результаты гравиметрического исследования позволяют сделать вывод, что для изученных электролитов с различным соотношением концентраций ионов никеля и олова различия в скорости осаждения и толщине осаждаемых покрытий достаточно незначительные. Таким образом, выбор электролита для синтеза защитного покрытия определяется не скоростью осаждения сплава, а тем, каким составом, структурой и физико-механическими свойствами должно обладать полученное покрытие.

Данные вольтамперометрического исследования свидетельствуют, что восстановление олова из кислого дифосфатно-хлоридно-глицинового электролита начинается при потенциалах ниже -500 мВ ; причем во всем исследованном диапазоне не

наблюдается формирования на катоде оксо-гидроксосоединений – поверхность электрода представляет собой плотную светлую пленку осадка. Парциальная вольтамперная кривая восстановления олова характеризуется плато предельного тока диффузии в области потенциалов от -700 до -1000 мВ, рис. 2, возможно вызванным специфической адсорбцией добавок; при более отрицательных потенциалах наблюдается совместное с восстановлением олова выделение водорода.

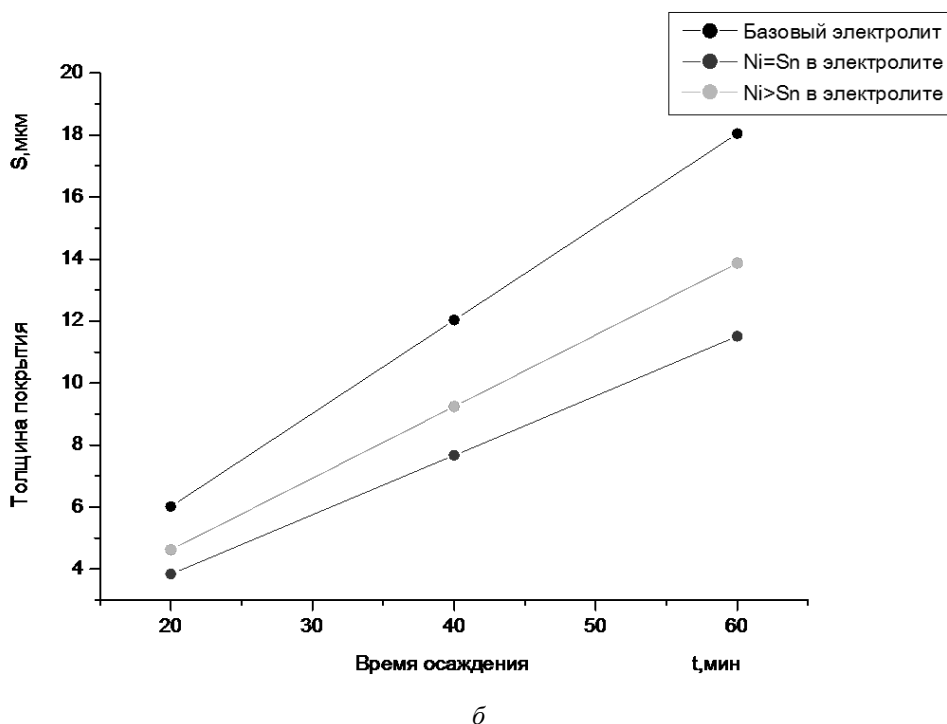
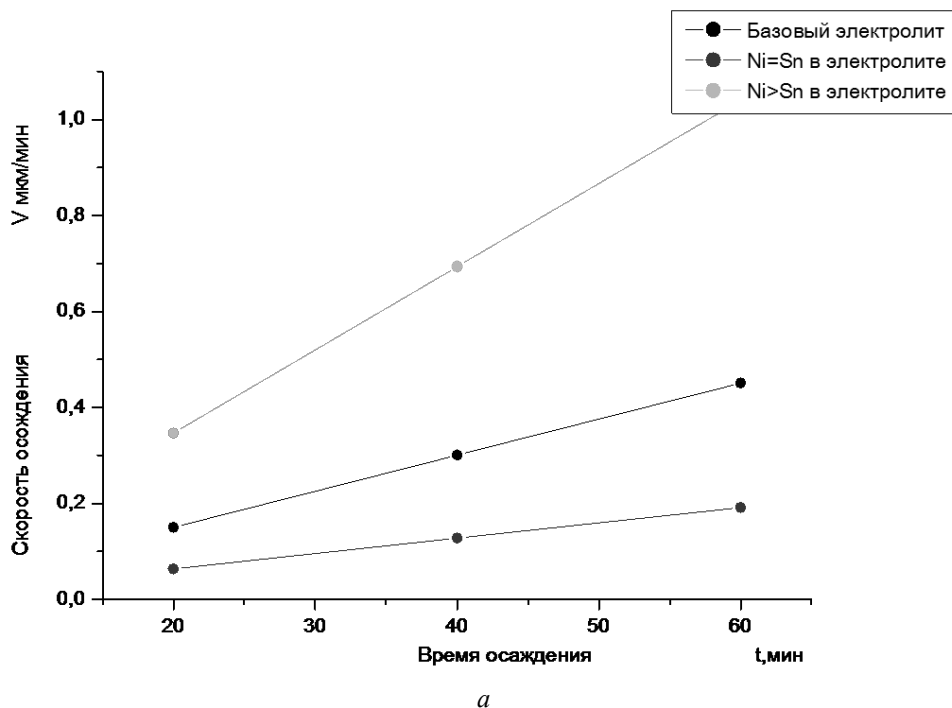
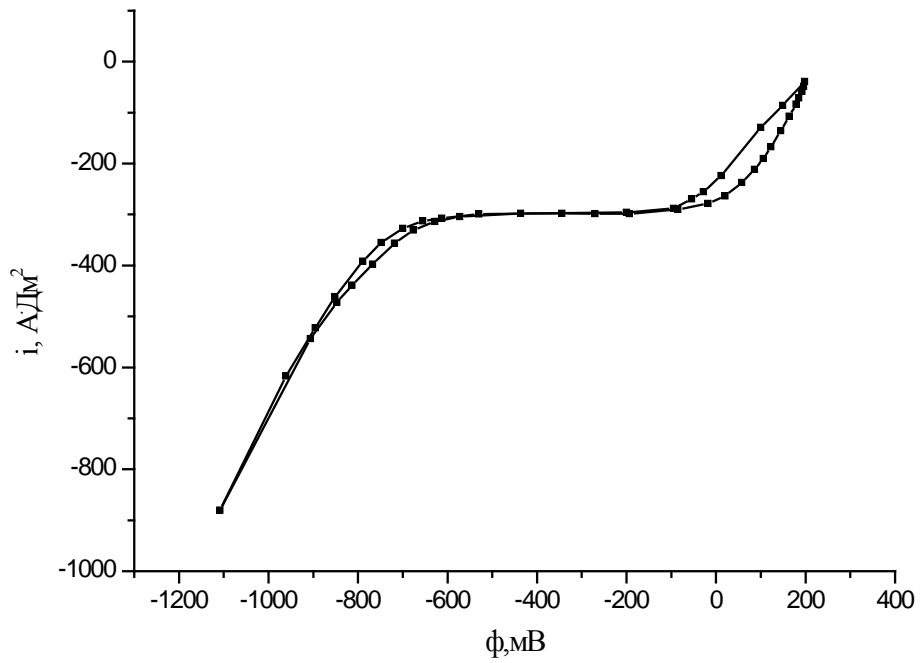
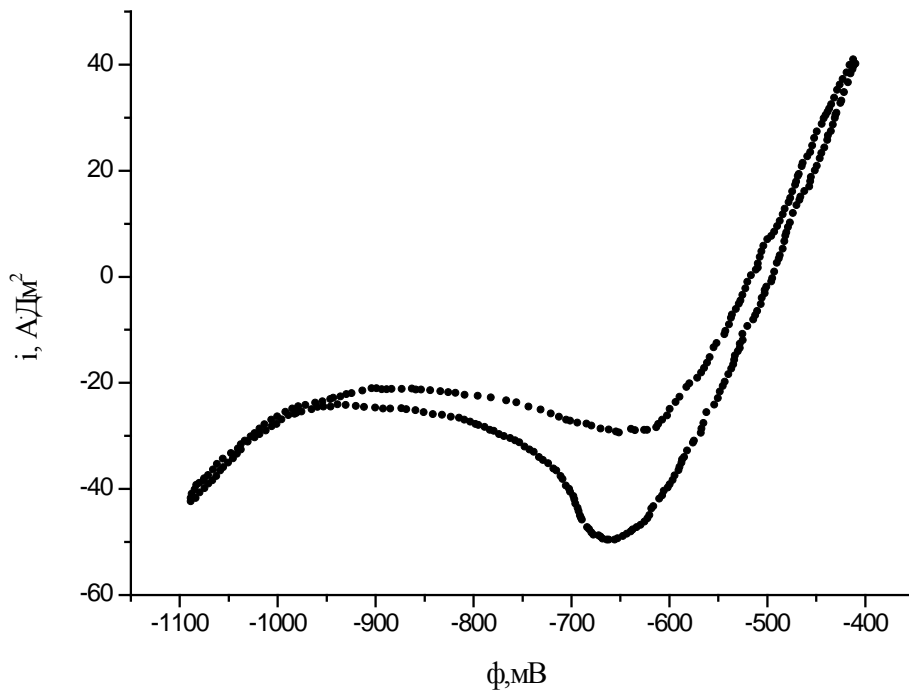


Рисунок 1 – Зависимость скорости осаждения (а) и толщины покрытий Ni-Sn (б) от времени осаждения при $i = 0,6 \text{ А/дм}^2$



a



б

Рисунок 2 – Вольтамперные кривые частичного восстановления никеля (а) и олова (б) из пирофосфатно-хлоридного электролита

Восстановление никеля из данного электролита начинается при потенциале -600 мВ и продолжается без каких-либо затруднений до -1000 мВ, после чего наблюдается параллельное восстановлению никеля выделение водорода. Следует отметить обширную область нулевых токов при φ от -100 до -600 мВ, рис. 2, в которой не происходит внешне заметного формирования продуктов неполного восстановления никеля, что, возможно, связано с сильно кислой средой электролита.

Анодные области парциальных кривых растворения как никеля, так и олова характеризуются отсутствием каких-либо пиков пассивации и формирования нерастворимых продуктов на поверхности электрода.

Совместная вольтамперная кривая восстановления олова и никеля вне зависимости от соотношения их концентраций в растворе находится в тех же областях потенциалов, что и парциальные кривые, и свидетельствует о том, что восстановление никеля и олова в сплав из дифосфатно-хлоридных комплексов происходит без сверхполяризации как олова, так и никеля, рис. 3. В области потенциалов от -700 до -1000 мВ, также как и для восстановления олова, наблюдается область предельных токов диффузии; однако на поверхности электрода не отмечается потемнения или образования дендритов – сплав имеет светло-серебристый цвет и плотную структуру. Повышение содержания никеля в электролите характеризуется возрастанием катодных токов от -30 до -100 мА/см², и постепенным уменьшением плато предельных токов диффузии, рис. 3, б, в, которое при мольном соотношении [Ni]:[Sn] = 2:1 наблюдается в области (-750)– (-850) мВ. Выделение водорода на катоде в электролите с высокой концентрацией никеля начинается только при потенциале -1200 мВ.

Таким образом, в дифосфатно-хлоридных электролитах нового типа формирование сплава Ni-Sn происходит без сверхполяризации обоих металлов, образования продуктов неполного восстановления, пассивирующих катод; а также с явным преодолением диффузионных затруднений вследствие, вероятно, формирования не только комплексных ионов $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ и $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, SnCl_4^{2-} , SnCl_3^- , NiCl_4^{2-} , $\text{Ni}(\text{gly})_3^-$; но и комплексных ионов смешанного типа, например, $[\text{SnP}_2\text{O}_7\text{Cl}_2]^{4-}$ и $[\text{NiP}_2\text{O}_7\text{Cl}_2]^{4-}$ и др., обладающих, по всей видимости, более высокими скоростями диффузии и близкими потенциалами разряда на катоде. Эти результаты согласуются с данными гравиметрических исследований об отсутствии замедления осаждения покрытий по мере увеличения их толщины, что для гальванических сплавов встречается достаточно редко.

Результаты глубокого микрорентгено-спектрального анализа элементного состава покрытий свидетельствуют, что вне зависимости от соотношения концентраций ионов никеля и олова в электролите в покрытиях с толщиной 15-20 мкм (толщина, достаточная для надежной защиты деталей аварийно-спасательной техники от коррозии) распределение элементов по толщине пленки достаточно равномерно – это относится к покрытиям с любым соотношением компонентов, рис. 4.

Следует отметить, что в составе всех исследованных покрытий равномерно по всей их глубине присутствует незначительное количество кислорода – в среднем до 2 ат. %. По всей вероятности, он входит в состав оксо-гидроксосоединений олова и никеля, присутствующих в электролитах в виде наноразмерной твердой фазы, которые включаются в покрытия в незначительных количествах, не нарушающих, а модифицирующих, как будет показано ниже, физико-механические свойства пленок. Кроме того, приповерхностный слой всех металлов обогащен оксидами за счет окисления кислородом воздуха, что четко прослеживается на распределении элементов по глубине сплавов, рис. 4.

В результате исследования количественного соотношения олова и никеля в покрытиях, синтезированных из дифосфатно-хлоридно-глициновых электролитов, было установлено следующее. Вне зависимости от соотношения концентраций ионов никеля и олова в электролите во всех изученных случаях содержание в сплаве более электроотрицательного компонента (никеля) растет с увеличением плотности катодного тока, табл. 1.

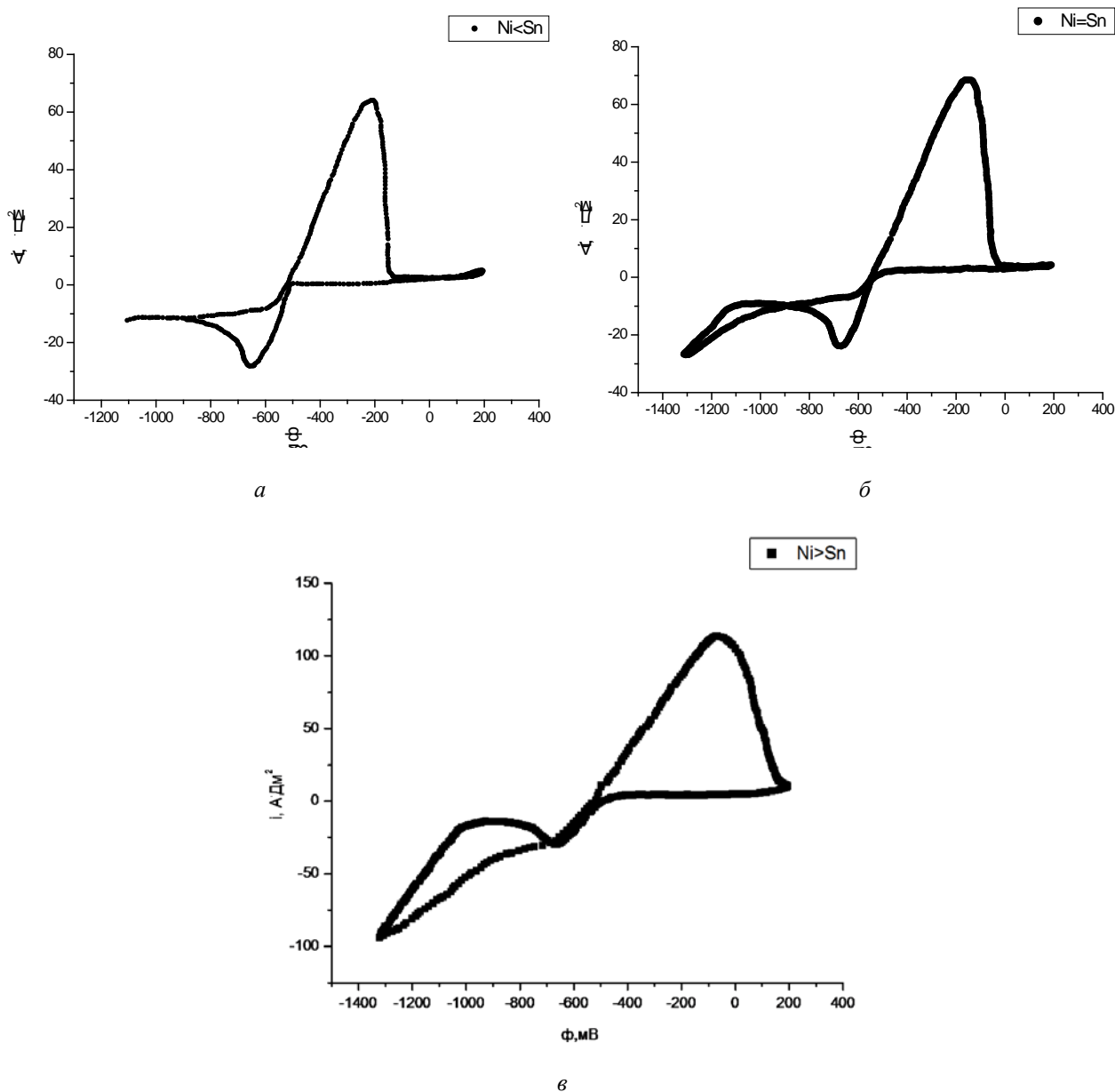


Рисунок 3 – Вольтамперные кривые совместного восстановления олова и никеля из пирофосфатно-хлоридных электролитов: а – $[\text{Ni}]:[\text{Sn}] = 1:2$, б – $[\text{Ni}]:[\text{Sn}] = 1:1$, в – $[\text{Ni}]:[\text{Sn}] = 2:1$

Установлено, что содержание олова в покрытиях Ni-Sn можно варьировать в пределах 45-95 ат. %. Во всех изученных случаях доля более активного металла в сплаве (никеля) увеличивается с повышением плотности тока и в значительно меньшей степени – с повышением концентрации ионов этого металла в растворе, табл. 1. Эти результаты не согласуются с литературными данными, где более эффективным признается регулирование концентрации ионов в растворе.

Так, для раствора с максимальной концентрацией ионов олова максимально достижимое количество легирующего компонента в сплаве составляет 38,4 ат. % при $i=0,8 \text{ A/dm}^2$; тогда как для электролита, где $[\text{Sn}^{2+}]:[\text{Ni}^{2+}] = 1:1$, оно достигает 43,77 ат. %; а для раствора с минимальной концентрацией ионов Sn – 53,0 ат. %, соответственно.

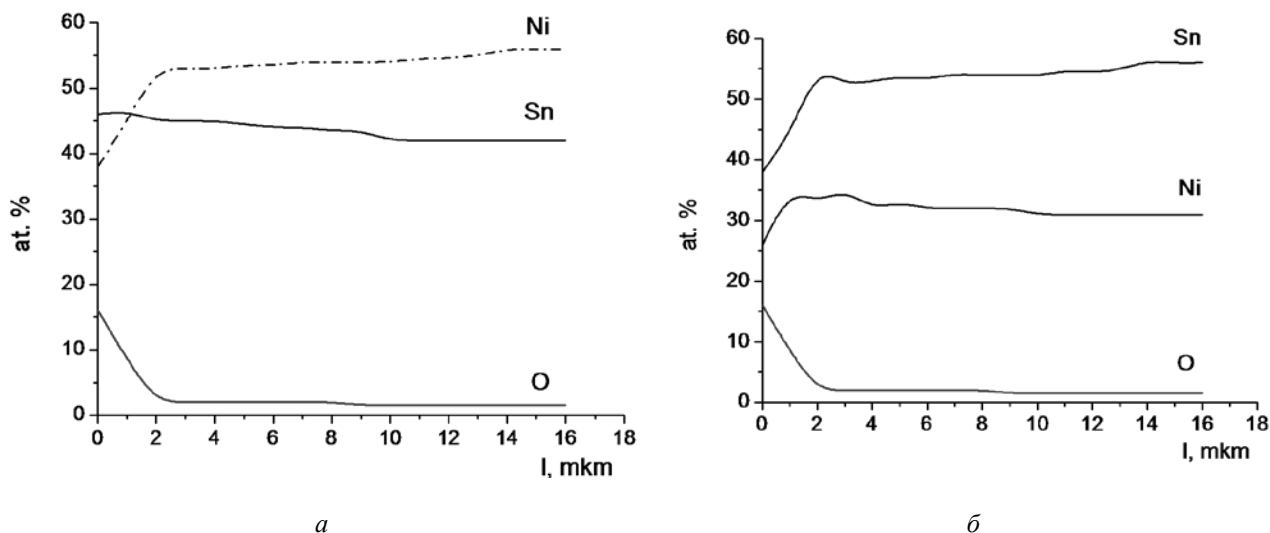


Рисунок 4 – Распределение элементов по глубине сплавов Ni-Sn: а – полученных из электролита с соотношением $[Ni]:[Sn] = 2:1$; б – $[Ni]:[Sn] = 1:1$

Таблица 1 – Содержание компонентов в покрытиях, полученных из пирофосфатно-хлоридно-глициновых электролитов

i, А/дм ²	$[Sn^{2+}]:[Ni^{2+}] = 2:1$			$[Sn^{2+}]:[Ni^{2+}] = 1:1$			$[Sn^{2+}]:[Ni^{2+}] = 1:2$		
	Sn, ат. %	Ni, ат. %	Cu, ат. %	Sn, ат. %	Ni, ат. %	Cu, ат. %	Sn, ат. %	Ni, ат. %	Cu, ат. %
0,2	95,1	4,53	0,36	87,57	12,43	-	62,58	35,0	2,42
0,4	87,78	10,48	1,74	78,16	21,84	-	56,54	40,77	2,69
0,6	68,35	31,65	-	65,2	34,49	0,31	49,84	48,97	1,19
0,8	59,61	38,4	1,99	56,23	43,77	-	44,52	53,0	2,48

Следует отметить, что в ряде случаев в покрытиях обнаруживается незначительное содержание меди (примерно до 1 ат. %, а в отдельных случаях и до 2,5 ат. %), которое объясняется тем, что в качестве подложки использовалась медная фольга, и в кислой среде электролита произошло ее частичное растворение с последующим восстановлением и включением в покрытие. Кроме того, не исключена возможность протекания низкотемпературной диффузии компонентов сплава и подложки как непосредственно в процессе электрокристаллизации покрытия, так и впоследствии в объеме сплава по границам зерен.

Таким образом, регулируя соотношение концентраций ионов никеля и олова в электролите и, в особенности, плотность тока, из дифосфатно-хлоридно-глициновых растворов можно получать сплавы с заданным количеством легирующего компонента (никеля) в достаточно широком диапазоне: от 3-5 до 55 ат. %.

Полученные результаты коррелируют с данными вольтамперометрического исследования закономерностей осаждения сплава Ni-Sn из данных электролитов, согласно которому формирование сплава протекает без сверхполяризации и олова, и никеля с возрастанием допустимых катодных токов. Повышение содержания ионов никеля в электролите характеризуется устранением парциальных диффузионных затруднений для комплексных ионов никеля и, соответственно, некоторым повышением содержания никеля в сплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования изучены закономерности электрохимического синтеза покрытий Ni-Sn из электролитов нового комплексного типа, а также зависимость их химического состава от условий получения. Установлено, что скорость осаждения защитных покрытий из новых дифосфатно-хлоридных электролитов достаточно высока при комнатной температуре и достигает 15-18 мкм/ч при плотности тока 0,6-0,8 А/дм². Эта особенность выгодно отличает новые электролиты от известных.

Установлено, что в допустимом диапазоне плотностей тока осаждение сплавов из всех изученных растворов протекает без ограничений по толщине, что свидетельствует об отсутствии катодной пассивации, обычно характерной для электролитов синтеза пленок Ni-Sn. Методом циклической вольтамперометрии доказано, что во всех исследованных электролитах в допустимом диапазоне плотностей тока не наблюдается видимых побочных процессов: выделения водорода и образования на поверхности электрода продуктов неполного восстановления никеля и олова. Выход сплава по току составляет более 95 %. Формирование сплава Ni-Sn происходит без сверхполяризации обоих металлов, образования продуктов неполного восстановления, пассивирующих катод; а также с явным преодолением диффузионных затруднений вследствие, вероятно, формирования комплексных ионов смешанного типа, например, $[\text{SnP}_2\text{O}_7\text{Cl}_2]^{4-}$ и $[\text{NiP}_2\text{O}_7\text{Cl}_2]^{4-}$, обладающих, по всей видимости, высокими скоростями диффузии.

Методом микрорентгено-спектрального анализа установлено, что вне зависимости от соотношения концентраций ионов никеля и олова в электролите, во всех изученных случаях содержание в сплаве более электроотрицательного компонента (никеля) растет с увеличением плотности катодного тока и в значительно меньшей степени – с повышением концентрации ионов этого металла в растворе, что не согласуется с литературными данными. Найдено, что содержание олова в покрытиях Ni-Sn можно варьировать в пределах 45-95 ат. %.

Методом глубокого микрорентгено-спектрального анализа доказано, что вне зависимости от соотношения концентраций ионов никеля и олова в электролите, в покрытиях с толщиной 15-20 мкм (толщина, достаточная для надежной защиты деталей аварийно-спасательной техники от коррозии) распределение элементов по толщине пленки равномерно при любом соотношении компонентов в покрытии.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности новых электролитов синтеза сплава Ni-Sn для нанесения защитных покрытий на детали аварийно-спасательного оборудования: они не требуют подогрева, обеспечивают высокий выход по току. Покрытия практически не ограничены по толщине, равномерно осаждаются на детали сложной геометрической формы и характеризуются очень равномерным распределением компонентов по глубине, что может быть косвенным признаком изотропности физико-механических свойств материала – этот факт имеет принципиальное значение для деталей ПАСТ, подвергающихся высоким механическим нагрузкам. Детальное рассмотрение фазового состава, микроструктуры изучаемых пленок и их физико-механических свойств представлено во второй части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неверов, А.С. Коррозия и защита материалов / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.И. Цырлин. – Минск : Вышэйшая школа, 2007. – 222 с.
2. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. / Гамбург Ю.Д. – М. : РАН ИФХ, Янус-К. – 1997. – 384 с.

3. Семнова, Л.В., Флорианович, А.В., Хорошилов, А.В. Коррозия и защита от коррозии. – 2 изд. – М. : Физматлит, 2006. – 427 с.
4. Гамбург, Ю.Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М. : Техносфера, 2008. – 359 с.
5. Поветкин, В.К. Структура и свойства электролитических сплавов / В.К. Поветкин, И.М. Ковенский, Ю.М. Устиновщиков. – М. : Наука. – 1992. – 254 с.
6. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. / П.С. Мельников.– М. : Машиностроение. – 1991. – 380 с.
7. Burhhardt, W. Electrodeposition of Functional Metal Coatings / W. Burhhardt // *Galvanotechnic.*– 1993. – Vol. 84, № 8. – P. 2585–2590.
8. Лукомский, Ю.Я., Гамбург, Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 423 с.
9. Гинберг, А.М. Справочник гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга.– М. : Metallurgia, 1987. – 763 с.
10. Электролитические покрытия сплавами: Методы анализа / Богеншютц А.Ф., Георге У., пер. с нем. под ред. И.В. Груева и Е.В. Пласкеева. – М. : Metallurgia, 1980. – 188 с.
11. Иванова, Н.Д. Электрохимические бифункциональные системы / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов // *Успехи химии.* – 1993. – Т. 62, № 10. – С. 963–974.
12. 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.
13. Воробьева, Т.Н. Свойства покрытий медь-олово и никель-олово, полученных электрохимическим осаждением из растворов и пути их модификации / Т.Н. Воробьева, В.П. Бобровская, О.В. Рева // *Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин: темат. сб.* – Новополоцк : Полоцкий госуниверситет, 1999. – 370 с. – С. 58–61.
14. Fugivara, C.S Electrochemical Deposition of Cyanides on Tin Dioxide Electrodes in Alkaline Media / C.S Fugivara, P.T.A. Sumodjo, A.A. Cardoso, A.V. Benedetti // *Analyst.* – 1996. – Vol. 121, № 4. – P. 541–545.
15. Орехова, В.В. Электроосаждение функциональных покрытий сплавом олово-никель / В.В. Орехова, Д.Д. Рой // *Гальванотехн. и обраб. поверхн.* – 1993. – Т. 2, № 2.– С. 59–61.
16. 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, 1 2. – P. 397-401.
17. Ross, C.A. An Electrodeposition Technique of Producing Multilayers of Nickel-Phosphorus and Other Alloys / C.A. Ross, L.M. Goldman, F. Spaepen // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140, № 1. – P. 91–98.
18. 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.
19. 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.