

Предшествующая стадия (I) представляет частичное разрушение кристаллической решетки анодно поляризованного (с условным зарядом n^+) металла с образованием полукристаллического состояния Me_k . Следующей стадией является выход атома металла из кинка и переход в адсорбированное состояние Me_s (II). Скоростьюопределяющей стадией (актом деполяризации анода как кооперативной системы с принудительно заниженным поляризацией уровнем Ферми) является вхождение иона металла в поверхностный слой электролита (взаимодействие с водой и другими нуклеофильными компонентами электролита N) (III). Перенапряжение этого процесса может быть отождествлено с перенапряжением стадии разряда-ионизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. // Disc. Faraday Soc. 1947. V.1. P.259.
2. Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1967. Т. 3. №11. С. 1359.
3. Chin R.J., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 11. P. 1457.
- Халдеев Г. В., Камелин В. В // Успехи химии. 1992. Т. 61. №9. С. 1623.
4. Решетников С.М., Плетнев М.А. Защита металлов.- 2004. Т. 40. №5. С. 513.

УДК 621.357.7 +621.793.3

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук,
С.С. Перевозников, научн. сотр.
НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ, ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ И СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Среди промышленных процессов осаждения металлов из водных растворов химическое и электрохимическое никелирование являются широко используемыми. Никелевые покрытия востребованы в приборо-, машино-, тракторо-, авиа- и ракетостроении, в производстве оптико-электронной аппаратуры, в изделиях микроэлектроники, что обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью и электропроводностью. Тем не менее, для улучшения физико-механических и защитно-коррозионных свойств в никелевые покрытия вводят неметаллы (бор, фосфор, углеродные

наноматериалы и др.) [1, 2]; для получения светопоглощающих поверхностей проводят оксидирование покрытий в окислительной среде [3], для стабилизации контактного сопротивления, улучшения паяемости наносят тонкие пленки золото-кобальт [4].

За последнее десятилетие разработано и усовершенствовано ряд технологических процессов нанесения покрытий на основе никеля методами химического и электрохимического осаждения на различные металлические поверхности, в первую очередь на деформируемые сплавы алюминия, медь и ее сплавы (латунь, бронза), титан и его сплавы, то есть на наиболее перспективные и востребованные промышленностью конструкционные материалы. Предложены способы предварительной подготовки поверхности различных материалов для обеспечения высокой прочности сцепления покрытия с основой, а также приемы финишной обработки поверхности нанесенного покрытия для придания ей специальных функциональных свойств.

Электрохимически осажденные функциональные покрытия никель–бор и никель–фосфор. Концептуальная идея получения покрытий Ni–B и Ni–P заключается в том, что в электролит никелирования дополнительно вводится либо водорастворимое борорганическое соединение из класса боран-комплексов ($R \cdot BH_3$, где $R = NH_3, NH(CH_3)_2, C_5H_5N, C_4H_8ON$ и др.), натриевых солей высших бороводородов ($Na_2B_{10}H_{10}, Na_2B_{12}H_{12}$), либо фосфорсодержащее соединение, например, фосфористая кислота или гипофосфит натрия. При электрохимическом синтезе покрытий Ni–B и Ni–P на поверхности катода происходят процессы, приводящие к высвобождению атомов бора или фосфора из используемых соединений, и их встраиванию в кристаллическую решетку никеля. В зависимости от концентрации неметаллического компонента и условий осаждения изменяется структура и морфология поверхности формируемого покрытия, а также его физико-механические и электрические свойства (табл. 1 и 2).

Таблица 1 – Влияние природы и концентрации металлоида на структуру, параметр кристаллической решетки (a) и физическое уширение дифракционной линии Ni 222 (β)

Покрытие	Концентрация металлоида, ат. %	Структура	Параметр a , нм	$\beta \cdot 10^3$, рад.
Ni	–	Кристаллическая	0,3524	6,5
Ni–B	4-8	Поликристаллическая (твердый раствор замещенного типа)	0,3494-0,3517	20-25
Ni–B	8-12	Смесь фаз: поликристаллической и аморфной	–	70-80
Ni–B	13 и более	аморфная	–	–
Ni–P	1,5-4,0	Поликристаллическая (твердый раствор замещенного типа)	0,3520-0,3522	25-28
Ni–P	4-8	Поликристаллическая (твердый раствор внедрения-замещения)	0,3525-0,3531	37-42
Ni–P	8-12	Смесь фаз: поликристаллической и аморфной	–	80-100
Ni–P	13 и более	аморфная	–	–

Таблица 2 – Влияние концентрации бора и фосфора в покрытиях на их микротвердость (HV 0,05), интенсивность изнашивания (I_q), переходное сопротивление (R), усилие отрыва приваренных алюминиевых выводов (P) и коэффициент растекания припоя (K)

Покрытие	Концентрация металлоида, ат. %	HV 0,05	I_q , мкг/м	R, мОм	P, г	K, от. ед.
Ni	–	240	46,0	5,0	3-4	0,9-1,0
Ni–B	4,0	760	8,0	3,4	9-11	1,2
Ni–B	8,0	850	2,0	4,2	8-10	1,2
Ni–B	20,0	880	1,3	17,0	4-6	1,1
Ni–P	4,0	600	18,0	5,0	6-8	1,0
Ni–P	8,0	660	12,0	7,9	8-10	1,1
Ni–P	20,0	550	5,0	20,0	9-11	1,1

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что с увеличением концентрации неметаллического компонента в покрытии происходит трансформация структуры от поликристаллической к аморфно-кристаллической и аморфной, наблюдается уменьшение размера зерен (β возрастает в 3-15 раз), увеличивается микротвердость и снижается интенсивность изнашивания покрытий в 2,3-3,7 и 4-28 раз, соответственно. Наиболее низкие значения переходного сопротивления (3,4-4,2 мОм), наилучшая свариваемость покрытия с алюминиевым проводником (P = 8-11 г) и способность к пайке (K = 1,2) наблюдаются для покрытий

Ni–В с 4-8 ат. % бора (табл. 2). Именно эти покрытия нашли широкое применение в производстве изделий приборо- и машиностроения, световой и лазерной техники, оптико-электронной аппаратуры. Для стабилизации значений переходного электрического сопротивления, улучшения паяемости и повышения коррозионной стойкости поликристаллических покрытий Ni–В было предложено наносить на их поверхность тонкую пленку (20-30 нм) золото–кобальт [4]. Разработанный способ нанесения двухслойного покрытия Ni–В/Au–Со является перспективным и менее затратным по сравнению с вакуумными технологиями. Он позволил полностью заменить ранее используемые гальванические покрытия из золота (толщина 3-6 мкм) в производстве изделий измерительной техники (осциллографы, вольтметры, калибраторы, измерители иммитанса, частотомеры, глюкометры и др.) при снижении их стоимости и увеличении надежности при эксплуатации.

Защитно-декоративные химически осажденные покрытия Ni–Р. Для защиты от коррозии и придания сложнопрофилированным деталям из деформируемых сплавов алюминия декоративного внешнего вида разработан техпроцесс химического осаждения покрытия Ni–Р. Предложенный раствор никелирования, в отличие от гостовских составов, стабильно работает при более низкой температуре (80-85 °С); обеспечивает нанесение покрытия с высокой скоростью (25±3 мкм/ч) и постоянным химическим составом (5,6±0,2 вес. % Р) при условии коррекции раствора по убывшим компонентам после каждого цикла осаждения. Покрытия Ni–Р, согласно данным рентгенофазового анализа, в исходном состоянии рентгеноаморфны, имеют микротвердость 430 HV 0,025 и интенсивность весового изнашивания 53 мкг/м. Ускоренные коррозионные испытания в условиях повышенных значений относительной влажности и температуры (93±5 %, 35-40 °С, 30 суток) показали, что изменений внешнего вида, следов коррозионного разрушения при толщине покрытия ≥ 6 мкм зафиксировано не было. Химически осажденные покрытия используются в настоящее время в производстве изделий аэрокосмической техники.

Светопоглощающие покрытия на основе Ni–Р. Посредством обработки поверхности электрохимически или химически осажденных покрытий Ni–Р в окислительной среде получены светопоглощающие покрытия с коэффициентом отражения в видимой области спектра менее 1 % [3]. Изучено влияние различных факторов: концентрации фосфористой кислоты, природы и концентрации органических соединений серы, режимов синтеза на структуру и

морфологию светопоглощающих покрытий, их оптические, механические и коррозионно-защитные свойства. Показано, что при электрохимическом синтезе покрытия Ni-P (содержание фосфора $5,5 \pm 0,5$ вес. %) в присутствии в растворе никелирования таких органических соединений как сахарин или хлорамин Б получено светопоглощающее покрытие с наиболее развитой поверхностью и наиболее низким коэффициентом отражения в видимой области спектра, рис. 1. Методами фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и ЯМР-спектроскопии исследован химический и фазовый состав ультрачерной пленки. Установлено, что в исходном состоянии она рентгеноаморфна и состоит из фосфидов никеля переменного состава высокой степени дисперсности.

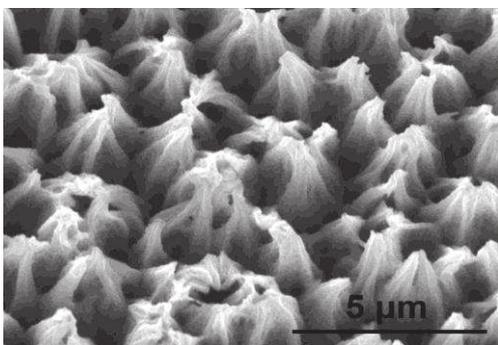


Рисунок 1 – СКАН морфологии поверхности светопоглощающего покрытия



Рисунок 2 – Прибор астроориентации «Датчик звездного неба»

Комплексные испытания светопоглощающего покрытия на устойчивость к воздействию ионизирующих излучений (гамма-излучение, быстрые электроны, солнечное электромагнитное излучение); коррозионную стойкость в условиях повышенных значений относительной влажности и температуры; прочность сцепления с алюминиевыми сплавами, устойчивость к перепаду температур и пониженному давлению, на содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии, проведенные совместно с ОАО «Пеленг», показали, что оно полностью соответствует требованиям к изделиям аэрокосмической техники.

На опытно-технологическом участке, созданном в лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ, нанесено светопоглощающее покрытие на диафрагмы, используемые в составе прибора астроориентации «Датчик звездного неба» (НКУ Космос ОАО «Пеленг»), а также на диафрагмы, используемые в датчиках системы ориентации спутника относительно Солнца (наноспутник БГУ

CubeSat-BSU/Sat-1). Оба космических аппарата запущены в космос в 2018 г.

ЛИТЕРАТУРА

1 Bekish, Yu. N. Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V. Electrodeposited Ni–B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties // *Electrochim. Acta.* – 2010. Vol. 55, – P. 2223-2230

2 Скопинцев В.Д. Ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель–фосфор // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора техн. наук. Москва – 2017. с. 36.

3 Патент 17348 РБ. Способ получения ультрачерных пленок на основе сплава никель–фосфор / Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Позняк С.К. и др. Заявитель и патентообладатель НИИ ФХП БГУ, заявка № а20111118; заявл. 19.08.2011, опубл. 30.08.2013г., БИ №4.

4 Евразийский патент №029374. Способ получения двухслойного функционального покрытия никель–бор/золото–кобальт // Цыбульская Л.С., Перевозников С.С., Шендюков В.С. и др. Заявители и патентообладатели ОАО «Пеленг» и НИИ ФХП БГУ, заявка № 201700010 от 19.09.2017г., опубл. 30.03.2018г., БИ №3.

С.А. Жданок, А.С. Жданок
ООО «Передовые Исследования и Технологии»

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВИНЦОВО- КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Свинцово-кислотные аккумуляторы занимают очень важное место на мировом рынке аккумуляторов благодаря своей безопасности и высокой рентабельности их производства. Они широко используются в различных системах накопления энергии, электромобилях, гибридных электромобилях, источниках бесперебойного питания и в системах хранения вырабатываемой из возобновляемых источников энергии.