

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук, Н.В. Богуш,  
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук, Л.К. Кушнер  
(БГУИР, г. Минск)

## **ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

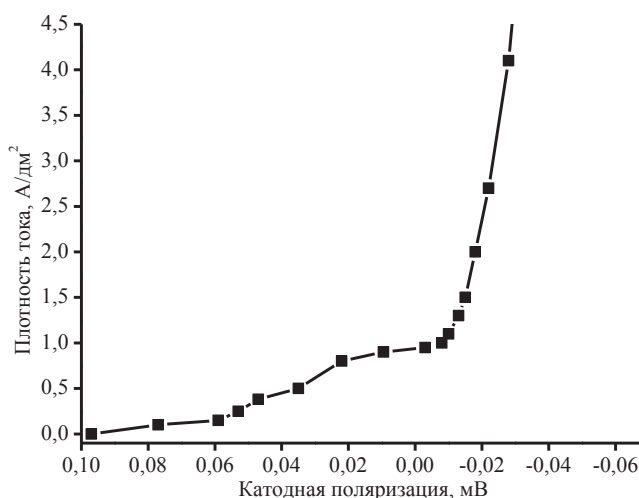
Серебряные покрытия нашли широкое применение в производстве подвижных и неподвижных электрических контактов в электротехнической промышленности вследствие высокой электропроводности и надежности соединений, полученных пайкой и сваркой, коррозионной стойкости. Однако их использование в качестве контактных и декоративных покрытий ограничивается дефицитностью и низкими твердостью и износостойкостью. Актуальным является разработка новых направлений рационального использования благородных металлов, поиск новых материалов с необходимыми для радиоэлектроники свойствами, которые обеспечат высокий экономический эффект в народном хозяйстве. Легирование покрытий другими металлами, повышая их износостойкость, приводит к ухудшению электрофизических свойств. Постоянное ужесточение требований к качеству выпускаемой продукции вызывает необходимость разработки новых методов получения материалов с комплексом особых свойств и технологии их производства. Перспективным представляется внедрение в тонкие электрохимические покрытия II фазы, применение периодических токов и программного изменения режимов электролиза, что позволяет генерировать новый класс композиционно-модифицированных структур, обладающих уникальными свойствами.

В рамках выполнения задания 3.2.06 ГПНИ «Механика, техническая диагностика и металлургия», подпрограмма «Функциональные материалы», исследовано влияние природы электролита и соединений тугоплавких металлов (рения) на физико-химические закономерности формирования, состав, структуру и свойства композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе серебра, полученных на постоянном, импульсном и реверсированном токе.

Для электроосаждения КЭП использовали разработанный в БГУИР источник питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 15-5. Источник питания позволяет формировать в гальванической ванне импульсы тока положительной и отрицательной полярности, параметры которых задаются при

помощи компьютера. Максимальный ток нагрузки составляет 5 А; частота импульсов - от 0,1 до 10000 Гц. Исследование электрохимических процессов на границе электрод–электролит проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР–8 в стандартной стеклянной электрохимической трехэлектродной ячейке объемом 50 мл с неподвижным рабочим электродом. Микрорельеф КЭП изучали с помощью РЭМ и АСМ МТ-206, а элементный состав покрытий - методом энергодисперсионного микроанализа; функциональные и защитные свойства покрытий - по ГОСТ 9.302-88.

Исследование кинетических закономерностей формирования покрытий серебро-рений (рисунок 1) показало, что зависимость потенциала катода от плотности тока подчиняется уравнениям смешанной кинетики. Серебро, присутствуя в электролите в виде комплексных ионов, разряжается в несколько стадий, что выражается в наличии перегибов на поляризационных кривых. Появление первого предельного тока обуславливается ограничениями недиффузионного характера, связанными с разрядом ионов серебра, а второй предельный ток - диффузией разряжающихся частиц к поверхности катода.

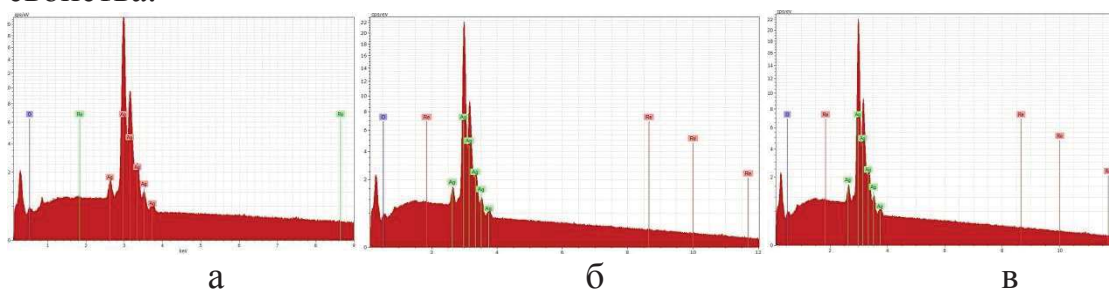


**Рисунок 1 – Вольтамперная характеристика процесса формирования покрытия серебро - оксиды рения**

Сопоставление данных поляризационных измерений с качеством гальваноосадков, получаемых при различных плотностях тока, показывает, что структура и внешний вид КЭП существенно меняются при переходе от одного участка поляризационной кривой к другому. При электроосаждении при низких плотностях катодного тока получают светлые гальванопокрытия, а при плотности тока

более  $1,5 \text{ A/дм}^2$  происходит потемнение осадка, и дальнейшее увеличение катодной плотности тока приводит к выделению металла на поверхности катода в виде темно-серой губки.

Исследование элементного состава покрытий показало, что они содержат главным образом серебро, рений и кислород (рисунок 2). Предполагается, что при соосаждении серебра с рением образование сплава не происходит, т.е. рений не растворяется в серебре и химически с ним не взаимодействует, что рений присутствует в пленке главным образом в форме оксидов  $\text{ReO}_x$ . Исследования фазового состава и механизма образования покрытия серебро – оксиды рения будут продолжены. Содержание рения в осадке возрастает с увеличением концентрации соли рения в электролите и катодной плотности тока. Однако при этом качество покрытий значительно ухудшается, становится крупнокристаллическим, растут микросфероиды, и, как следствие, ухудшаются коррозионные свойства.

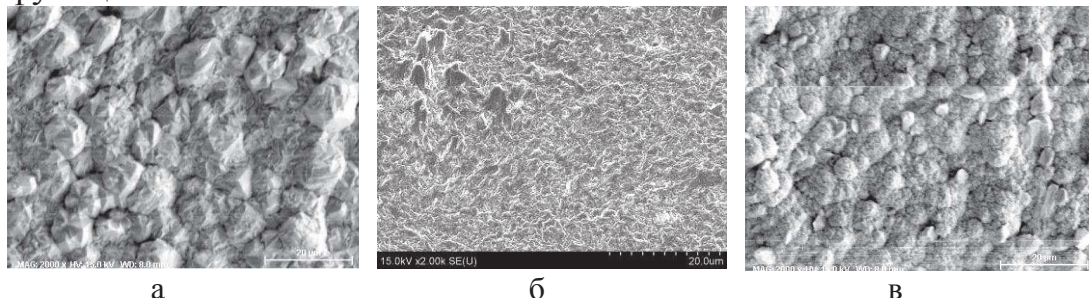


**Рисунок 2 – Влияние режима электролиза на состав покрытий серебро-рений: а – постоянный ток; б – импульсный ток ( $f=10 \text{ Гц}$ ,  $q=1,25$ ); в – реверсированный ток ( $\gamma=1,22$ ,  $f=100 \text{ Гц}$ )**

Следует ожидать, что использование нестационарных режимов электролиза позволит подобрать условия осаждения, способствующие увеличению содержания рения в КЭП, улучшению структуры и свойств осадка. Проведенные исследования показали, наибольшее количество рения в КЭП получено при осаждении с использованием импульсного тока (рисунок 2). При осаждении на реверсированном токе рений в покрытиях доступным нам способом не найден либо отмечены его следы, возможно, во время обратного импульса происходит его преимущественное растворение. Предполагаем, что, так как улучшение структуры и функциональных свойств идет значительное, в покрытии рений присутствует, но распределяется неравномерно (таблица 1 и 2).

В результате проведенных исследований влияние природы электролита и соединений рения на физико-химические закономерности формирования, состав, структуру и свойства

покрытий серебро-рений установлено, что использование нестационарных режимов электролиза позволяет повысить содержание рения в КЭП, формировать покрытия с улучшенными функциональными свойствами.



**Рисунок 2 – Влияние режима электролиза на структуру покрытий серебро-рений: а – постоянный ток; б – импульсный ток ( $f=10$  Гц,  $q=1,25$ ); в – реверсированный ток ( $\gamma=1,22$ ,  $f=100$  Гц)**

**Таблица 1 – Свойства покрытий серебро-оксиды рения, полученных на постоянном токе**

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	ВТ, %	HV, МПа	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ×ч	R <sub>к</sub> , МОм
0,5	86,4	865,5	0,188	1,61
1,0	87,1	914,8	0,146	1,39
1,5	64,3	862,2	0,229	1,55
2,0	40,4	1128,0	0,375	1,33
3,0	34,3	1230,5	0,354	1,23
4,0	33,4	1198,3	0,583	1,25

**Таблица 2 – Свойства покрытий серебро-оксиды рения, полученных на реверсированном токе**

$\tau_{пр} : \tau_{обр}$ , мс	ВТ, %	R, МОм	Твердость, HV, МПа	Кoeff. трения	Объемный износ $\times 10^{-6}$ мм <sup>3</sup>
0	58	2,1	1790	0,44	4,92
1:0,1	37	2,7	1880	0,25	2,12
3:1	51	2,6	1580	0,23	1,59
5:1	41	2,2	1960	0,29	1,39
10:1	55	2,2	2120	0,296	0,92
100:10	46	2,28	2010	0,168	0,67
1000:100	49	2,53	2000	0,26	1,10

Оптимизированы условия формирования композиционных покрытий на основе серебра и оксидов рения с улучшенными микротвердостью, износо- и коррозионной стойкостью, низкими коэффициентом трения и пористостью, обеспечивающих экономию драгметаллов и высокую надежность работы высоковольтных электрических контактов.