

УДК 54.061

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЯ ИЗ АМОРФНОГО НИКЕЛЯ НА БЕРИЛЛИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2019 г. Д. С. Казаков¹ *, А. В. Мильков¹, И. Л. Струля¹,
В. А. Филичкина², А. С. Козлов²

¹АО “Композит”, 141070 Королев, Московская область, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

*E-mail: kazakov1548@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 26.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Проанализированы физико-механические свойства современных материалов для изготовления корпусов оптико-электронных приборов космического базирования, обеспечивающие достижение высоких показателей шероховатости зеркал на уровне $R_a = 1$ нм. Исследовано осаждение никелевого покрытия, полученного в результате восстановления никеля из водных растворов химическим методом на бериллиевую подложку с целью получения аморфной структуры. Покрытие исследовано рентгеновскими методами. Определен фазовый и химический состав покрытия, а также измерена его толщина. Подтверждена его аморфная структура. Покрытие имеет высокую химическую стойкость и твердость, обеспечивает эффективную оптическую полировку, а также термосогласованность с подложкой за счет регулирования химического состава в процессе осаждения.

Ключевые слова: бериллий, аморфный никель, покрытие, рентгенофлуоресцентный анализ, термосогласованные материалы, шероховатость поверхности, толщина покрытия.

DOI: 10.1134/S1028096019110104

ВВЕДЕНИЕ

Металлокерамический бериллий – материал, обладающий уникальным сочетанием физических и механических свойств, среди которых низкая плотность и высокий модуль упругости. Благодаря наивысшей удельной жесткости среди металлов бериллий применяется в конструкциях оптико-электронных приборов, в частности, при создании зеркал космического базирования. Применение бериллия в корпусах зеркал дает следующие преимущества: повышенную размерную стабильность, значительное снижение массы, уменьшение инерции при поворотах зеркал, снижение нагрузок на узлы крепления зеркал и приводы вращения. Однако оптическая обработка бериллия – сложный технологический процесс, обусловленный химическими, механическими и микроструктурными особенностями технического бериллия, получаемого методами порошковой металлургии. Поэтому приходится прибегать к нанесению покрытия, после полировки которого возможно получение высококачественной оптической поверхности.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

К массогабаритным и эксплуатационным характеристикам современных оптико-электронных систем космического базирования предъявляются высочайшие требования, а также к точности и геометрической стабильности материалов. Традиционными материалами несущих элементов являются алюминиевые сплавы, титан, а также бериллий, который используют в данной области из-за уникального сочетания физико-механических характеристик, в первую очередь, очень высокого модуля упругости и низкой плотности. К материалам, применяемым в производстве оптических поверхностей зеркал, относятся стекло, плавленый кварц и ситалл. Основные физико-механические свойства бериллия и материалов для оптического приборостроения приведены в табл. 1.

Хрупкость ситалла и плавленого кварца, а также сложность механической обработки этих материалов ограничивают их применение в конструкциях сложных крупногабаритных деталей. Низкие значения температурного коэффициента линейного расширения ситалла и кварца долж-

Таблица 1. Свойства основных материалов, применяемых в оптике

	Ве	Al-сплавы	Ti	Si	SiC	Кварц	Ситалл
Плотность, кг/м ³	1850	2700	4500	2330	3200	2200	2500
Модуль упругости E , ГПа	300	70	110	120	300–400	70	100
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	180	180	16	155	90	1	2
Теплоемкость C_p , Дж/(кг · К)	1900	960	550	700	875	730	800
Температурный коэффициент линейного расширения, 10^6 К ⁻¹	11.5	24	8	3	3.5	0.4	0.3

ны, на первый взгляд, обеспечивать максимальную температурную стабильность, но она снижается из-за крайне низкой теплопроводности этих материалов, что оказывает негативный эффект при увеличении габаритов оптических элементов [1–5]. Низкий коэффициент теплопроводности этих материалов приводит к очень большим временам установления рабочих режимов, например, для охлаждаемых компонентов.

По группе параметров, определяющих температурную стабильность, лидерами являются такие материалы, как кремний и карбид кремния (SiC), однако их применение ограничивается крайне низкой технологичностью. Бериллий обладает достаточно высокой геометрической стабильностью и хорошими технологическими характеристиками. Главным же преимуществом бериллия является уникальное сочетание низкой плотности и высокой жесткости, что становится решающим при применении в крупногабаритных конструкциях. Кроме этого, бериллий – хороший конструкционный материал. Из него можно изготавливать не только зеркальные элементы, но и узлы, избегая проблемы температурной компенсации. Таким образом, на основе приведенных данных можно сделать вывод о привлекательности применения бериллия в оптическом приборостроении, особенно в системах космического базирования.

В настоящее время постоянно ведутся работы по совершенствованию технологий получения бериллиевой оптики. Достаточно большой объем исследовательских работ проделан в направлении оптической обработки непосредственно бериллиевых поверхностей, включая разработку специальных сортов материала [6–9]. В России были изготовлены экспериментальные образцы облегченных зеркал для перспективных образцов оптико-электронной аппаратуры инфракрасного диапазона (длины волн более 2 мкм). К сожалению, мировой опыт оптической обработки бериллия для коротковолновых диапазонов демонстрирует ограниченную применимость подобного подхода. Причиной этого являются физико-химические и структурные особенности металлокерамического бериллия, существенно осложняющие

процессы его прецизионной полировки с параметрами шероховатости (R_q) ниже 5–6 нм.

Одним из направлений создания прецизионных зеркал из новых материалов является нанесение на корпуса зеркал термосогласованных по уровню температурного коэффициента линейного расширения конструкционных покрытий, предназначенных для дальнейшей оптической обработки [8]. Покрытие на основе никеля перспективно для получения поверхности с необходимыми оптическими свойствами. Никелевое покрытие наносится двумя методами – гальваническим и химическим. Они различаются в основном скоростью осаждения и структурой покрытия. В гальваническом методе скорость осаждения высокая, а структура покрытия металлическая. Химическим методом возможно получить как кристаллическую, так и аморфную структуру, определяющим фактором является количество фосфора. При массовой доле фосфора более 8.5% структура аморфная [10].

В основу процесса химического никелирования положена реакция восстановления никеля из водных растворов его солей гипофосфитом натрия. В результате образуется блестящее или полублестящее никелевое покрытие, представляющее собой аморфный сплав никеля и фосфора. Термическая обработка детали с никелевым покрытием (200°C в течение 1 ч или более) в значительной степени увеличивает сцепление покрытия с основным металлом [11]. Одновременно с этим растет и твердость покрытия. Важным свойством химически осажденного никеля является близость его коэффициента линейного расширения к коэффициенту расширения бериллия. Кроме этого, значение температурного коэффициента линейного расширения никелевого покрытия поддается прецизионному регулированию за счет параметров процесса осаждения, т.е. содержания фосфора.

Возможность получения аморфной структуры химически осажденного никелевого покрытия, его высокая химическая стойкость и твердость (5–6 ГПа) позволяют эффективно осуществлять оптическую полировку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала подложки выбран бериллий марки ТГП, технический спеченный, с суммарным содержанием бериллия 97,8 мас. %. Был изготовлен образец диаметром 25 мм, толщиной 5 мм. Перед нанесением покрытия проводили подготовку поверхности образца химическим травлением в водном растворе 20% серной кислоты. Никелирование проводили в электролите следующего состава: $\text{NiSO}_4 - 20$; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - 20$; комплексообразующая добавка – 10; буферизирующая добавка – 10 г/л. Температура никелирования 85–87°C, pH раствора 4,0–4,5. Продолжительность процесса никелирования составила 5 ч.

Полученный образец с односторонним покрытием механически полировали по традиционной технологии. В качестве полирующего материала использовали пекоканифольную смолу. Абразивную суспензию готовили на основе 1% раствора щавелевой кислоты с добавлением микророшков синтетического алмаза. Последовательно применяли микророшки фракции 10/7, 5/3, 3/2 и 1/0 мкм. Дополнительную доводку на синтетических полирующих подложках не проводили [12].

Далее образец разрезали электроискровым методом на две части (части 1.1 и 1.2). Образец 1.1 исследовали на спектрометре. Определили фазовый и элементный состав покрытия, затем в микроскопе Neophot 21 определили толщину покрытия. Образец 1.2 отожгли в вакууме при температуре $450 \pm 10^\circ\text{C}$, определили фазовый состав для сравнения структуры с образцом без отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование элементного и фазового состава образцов проводили на спектрометре ARL 9900 Workstation. В приборе реализована комбинированная конструкция “рентгенофлуоресцентный спектрометр с верхним расположением трубки и θ – θ -дифрактометр”. В качестве источника излучения для флуоресцентного анализа в данном приборе применяется вертикально расположенная над образцом рентгеновская трубка мощностью 3600 Вт с Rh анодом. Элементный анализ проводили с помощью программного пакета UniQuant.

Дифракционная часть прибора включает в себя расположенный в том же аналитическом пространстве θ – θ -гонометр. В качестве источника излучения для регистрации дифрактограмм в приборе применяется узкофокусная рентгеновская трубка мощностью 1800 Вт с Co анодом. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ 8° – 80° . Качественный фазовый анализ выпол-

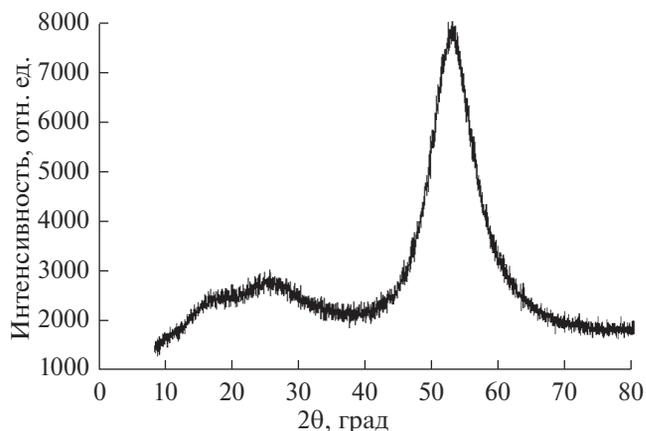


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1.1 с никелевым покрытием.

няли, используя базу данных ICDD PDF-2 и программу Crystallographica Search-Match.

Исследование структуры полученного покрытия

Образец 1.1. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца 1.1 бериллия с нанесенным никелевым покрытием. По данным качественного рентгенофазового анализа в образце присутствует частично закристаллизованный металлический никель, о котором можно судить по полуширине и интенсивности рефлекса 111 никеля ($2\theta = 52.18^\circ$ для CoK_α -излучения). В основном никель находится в составе аморфной фазы.

Исследование структуры полученного покрытия.

Образец 1.2. Для исследования температуры перехода покрытия из аморфного состояния в кристаллическое образец 1.2 отжигали в вакууме в течение 1 ч при температуре $450 \pm 10^\circ\text{C}$. Дифрактограмма отожженного образца показана на рис. 2. В результате качественного фазового анализа в бериллиевом образце 1.2 с отожженным никелевым покрытием выявлено несколько кристаллических фаз (табл. 2).

Исследование химического состава покрытия

Рентгенофлуоресцентный анализ покрытия образца 1.1 проводили методом фундаменталь-

Таблица 2. Фазовый состав образца после отжига

Фаза	Формула
Никель	Ni
Фосфат никеля	Ni_3P
Железо–никель	FeNi

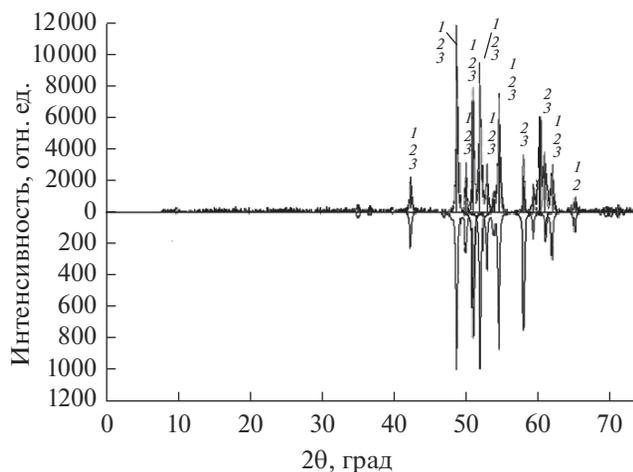


Рис. 2. Дифрактограмма образца 1.2 с никелевым покрытием после отжига при 450°C, фазы: 1 – Ni; 2 – Ni₃P; 3 – FeNi.

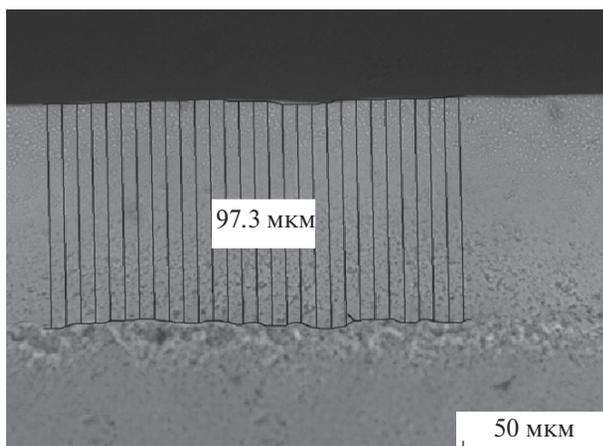


Рис. 3. Изображение неполированного покрытия.

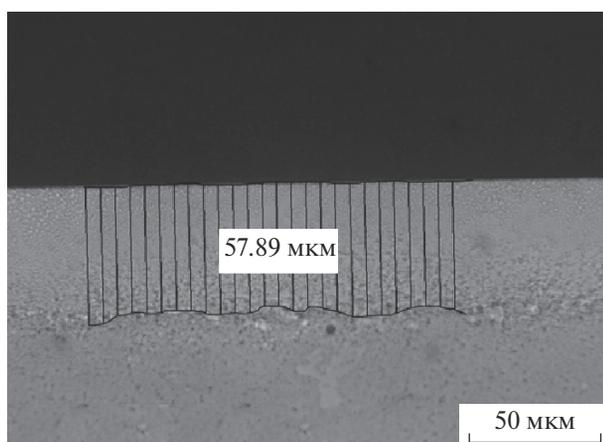


Рис. 4. Изображение полированного покрытия.

ных параметров на спектрометре ARL 9900. Элементный состав покрытия следующий: Ni – 87.66, P – 11.64 мас. %, остальные примеси – 0.7 мас. %.

Измерение толщины покрытия

Толщину покрытия измеряли в оптическом металлографическом микроскопе Neophot 21, предназначенном для исследования микроструктуры материалов. Максимальное увеличение – 1000×, диапазон вращения столика от 0° до 360°. На рис. 3 и 4 представлены изображения полированной и неполированной сторон образца 1.1 с никелевым покрытием. Толщину покрытия измеряли при помощи аппаратно-программного комплекса изображений NEXSYS Image Expert Pro.

Толщину покрытия исследовали по всей длине образца (25 мм), измерения вели в десяти точках. Толщина никелевого покрытия, нанесенного химическим методом, в среднем составила 101 ± 2.2 мкм. В результате полировки поверхность была доведена до показателей шероховатости $R_a = 1.5$ нм. Толщина покрытия после полировки была равна 58 ± 1.9 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опробован химический способ нанесения аморфного никелевого покрытия (Ni – 87.66, P – 11.64 мас. %) на бериллиевую подложку. Рентгенодифракционным методом подтверждена аморфная структура полученного покрытия.

Аморфный никель обладает необходимыми физико-механическими свойствами и удовлетворяет требованиям для получения высококачественной оптической поверхности способами и методами механической полировки. В работе достигнута шероховатость поверхности не более $R_a = 1.5$ нм. Эта поверхность может быть использована для работы в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 11.7172.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайнер Ю.А., Зорина М.В., Пестов А.Е. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 5.
2. Dinger U., Eisert F., Lasser H. // Proceed. SPIE. 2000. V. 4146. P. 35.
3. Vinokurov Yu.A., Golyaev Yu.D., Dmitriev V.G. // Proceed. XV St. Petersburg Int. Conf. on Integrated Navigation System. St. Petersburg, 2008. P. 116.

4. *Chkhalo N.I., Barysheva M.M., Pestov A.E.* // Proceed. SPIE. 2011.V. 8076. P. 80760P-1.
5. *Гусев С.А., Зувев С.Ю., Климов А.Ю. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 7. С. 1.
6. *Сизенев В.С., Струля И.Л., Григорьевский А.В. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. 2010. № 1. С. 21.
7. Mirror for James Webb Space Telescope approved. NASA and NORTPROR Grumman News Releases Posted. September 10, 2003.
8. *Cayler M.* // Proceed. SPIE. 1998. V. 3246. P. 5.
9. *Braem A., Kostrikov M.E.* Radiation Transparent Mirrors for Rich Defect Ors: NEP Preprint 93–129. Protvino, 1993. 49 p.
10. *Цыбульская Л.С., Перевозников С.С., Кукареко В.А.* // Матер. докл. респ. науч.-тех. семинара “Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий”. Минск: БГТУ, 2011. С. 27.
11. *Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.* Никелирование. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 81 с.
12. *Барышева М.М., Вайнер Ю.А., Грибков Б.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 7. С. 9.

Fabrication of High-Quality Optical Surface of Amorphous Nickel Coating on a Beryllium Substrate

D. S. Kazakov, A. V. Milkov, I. L. Stroulea, V. A. Filichkina, A. S. Kozlov

Physical and mechanical properties of modern materials for the manufacture of optical-electronic space-based devices ensuring the achievement of high mirror roughness at the level of $R_a = 1$ nm are analyzed. The deposition of a nickel coating obtained as a result of nickel reduction from aqueous solutions by a chemical method on a beryllium substrate in order to obtain an amorphous structure has been studied. The coating has been investigated by X-ray methods. The phase and chemical composition of the coating have been determined and its thickness has been measured. Its amorphous structure has been confirmed. The coating has high chemical resistance and hardness, provides effective optical polishing, as well as thermal matching with the substrate by adjusting the chemical composition in the deposition process.

Keywords: beryllium, amorphous nickel, coating, X-ray fluorescence analysis, thermally matched materials, surface roughness, coating thickness.