

Полученные результаты являются основанием для развития методики непосредственного наблюдения за движением наночастиц в реальных системах с применением обычных микроскопов и лазерного возбуждения.

Таким образом, проведенная работа позволяет сделать следующие выводы.

Установлено, что при введении в электролит ультрадисперсных частиц в спектрах поглощения не появляется новых полос (по сравнению со спектром чистого электролита).

Показано, что лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния может применяться для исследования данных систем, поскольку, обладая достаточной чувствительностью, дает возможность обнаруживать и анализировать присутствие наиболее важных компонентов (сульфаминовая кислота и ее соли).

Разработана методика спектрального анализа электролитов методом НПВО. Получены пробные спектры и выявлено мешающее влияние примесной люминесценции.

Показано, что визуализация движения наночастиц сравнительно легко достигается при использовании лазерного светорассеяния. Такой способ позволил непосредственно наблюдать движение наночастиц в растворах. При некоторой доработке данный метод дает возможность определять распределение частиц по размерам и траектории движения отдельных наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение. 1990. 240 с.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высш. шк. 1989. 288 с.
3. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир. 1970. 336 с.

Б.П. Налёттов

КЛАСТЕРНАЯ ГАЛЬВАНИКА – НАНОТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Рассматриваются вопросы определения понятия «гальванический кластер» и «кластерная технология». Предлагается модель механизма осаждения гальванических покрытий из электролитов-коллоидов, при котором основное значение имеет адсорбция катионов на наночастицах оксидов и карбидов и Броуновское движение кластеров у поверхности осаждения.

Ключевые слова: кластерная гальваника, наночастицы.

Осаждение различных металлов на поверхность металлических деталей существует более 200 лет со времени открытия Б.С. Якоби способности металлов выделяться из водных растворов солей под действием электрического тока. За прошедшее время гальванотехника получила широчайшее применение в форме гальваностегии и гальванопластики, были созданы тысячи технологий – от простейших и широко распространенных (меднение, цинкование) до сложнейших технологий соосаждения различных металлов одновременно (так называемые гальванические сплавы Plating alloy) или получения системы многослойных покрытий [1]. Гальванические покрытия обладают

следующими характерными свойствами: толщина слоя, микротвердость, металлографическая структура, механическая прочность, пористость, прочность сцепления с подложкой (адгезия), защитные антикоррозионные свойства. Для обеспечения возможности получения этих свойств в заданных пределах были разработаны технологические режимы, при реализации которых используются реверсирование и импульсные токи, воздействие ультразвука, системы движения деталей, перемешивание электролитов и большое количество органических и неорганических добавок, поверхностно-активных веществ (ПАВ), блескообразователей. Одним из оригинальных технологических подходов является создание композиционных материалов, содержащих металлическую матрицу и до ~30% частиц размером от 0,1 до 10 мкм, как правило, твердых материалов (алмаз, карбиды и т. д.) [2–4]. Электролиты для осаждения композиционных материалов являются суспензиями, в которых поддерживаются во взвешенном состоянии частицы второй фазы, – они называются «электролиты-суспензии» (ЭС) [2].

В последние 15–20 лет стала развиваться кластерная гальваника, в которой ЭС содержат твердые частицы размером 1–250 нм, не реагирующие с химическими компонентами электролитов.

В первую очередь стали применять ультрадисперсные порошки алмаза, получаемые детонационным способом [5]. В 1992–1993 гг. в базовой лаборатории ВИАМ были проведены работы по хромированию стальных деталей из электролитов, содержащих ультрадисперсную суспензию алмаза (УДА-В), которую получали из фирмы «Синтезвзрыв» (г. Бийск). В это же время были установлены дружеские контакты с фирмой «Ультрадисперсные системы» (г. Москва), и в частности с ее руководителем Р.М. Пилипенко, – этой фирмой выпускались плазмохимические порошки металлов, оксидов, карбидов с размером частиц от 5 до 250 нм. Экономическая целесообразность диктовала автору (и его коллегам) провести исследование этих порошков в качестве компонента добавок к электролитам хромирования, никелирования, тем более что основные физико-химические свойства, например такие, как химическая стойкость в электролитах хромирования и никелирования, ультрадисперсной алмазной суспензии и суспензий оксидов и карбидов были идентичны. Кроме того, дисперсность порошков позволяла получать истинные коллоидные растворы (лиозоли) с высокой седиментационной устойчивостью. Исследования показали, что в ряде случаев оксиды и карбиды, получаемые плазмохимическими методами, оказались более экономически эффективными, чем УДА-В, при улучшении показателей качества покрытия. Дальнейшие разработки гальванических технологий шли по пути расширения номенклатуры осаждаемых материалов и повышения служебных свойств покрытий. Ряд исследователей полагали, что кластерные покрытия содержат ультрадисперсные частицы, т. е. являются композиционными покрытиями. Впервые в работе [6] было показано, что количество нанопорошков алмаза составляет менее 0,1% (объемн). Эксперименты автора, проведенные совместно с ИФХИ ЭХ РАН, показали, что в кластерных хромовых покрытиях оксид алюминия (α -фаза) отсутствует – по крайней мере, в пределах точности средств измерения, а в покрытиях из сплава Zn–Ni были обнаружены только конгломераты порошков.

Кстати, тенденцию уменьшения количества частиц в покрытии (композиционном покрытии) при уменьшении размеров частиц второй фазы установил Р.С. Сайфуллин [2], однако в той работе размер частиц был ограничен от 1 до 10 мкм. На рис. 1 приведены данные по содержанию порошков в покрытии в зависимости от дисперсности этих порошков. На графике видно, что кластерные гальванические покрытия не мо-

гут быть отнесены к композиционным материалам, так как количество наночастиц в покрытии незначительно.

При описании технологии нанесения кластерных гальванических покрытий возникает проблема неустоявшейся терминологии. Так, в качестве твердых компонентов суспензии используются порошки, имеющие условный диаметр частиц от 1 до 250 нм ($10^{-9} \div 2,5 \cdot 10^{-7}$ м), т. е. являются наноматериалами [7]. Однако наночастицы, составляющие нанопорошок, после введения их в электролиты физико-химически взаимодействуют с электролитами, образуя на своей поверхности адсорбционный слой. Известно, что адсорбционные слои являются квазитвердыми, но ионы, атомы, молекулы, входящие в эти слои, сохраняют свою химическую и электрическую активность. Таким образом, наночастицы являются ядром более сложных физико-химических систем, получивших название «кластер». Термины «кластерная гальваника», «кластерное хромирование» (никелирование и т. п.), «кластерные покрытия» имеют полное право на применение, так как отражают сущность технологических процессов в электролитах-коллоидах (лиозолях).

Применительно к гальванотехнике можно дать определение «кластеру» как сложноструктурированной наносистеме, состоящей из атомов (молекул) поверхностного слоя наночастицы и адсорбированных на нем ионов, молекул всех веществ, входящих в состав электролита-коллоида, в котором частицы поддерживаются во взвешенном состоянии благодаря конвекции и Броуновскому движению.

В пределах двойного электрического слоя под действием градиента электрического потенциала кластеры также способны перемещаться. Вследствие этих макроперемещений кластер, соударяясь с поверхностью катода, вызывает ускоренный разряд адсорбированных ионов и образование мелкокристаллического гальванического покрытия (нанокристаллических гальванических осадков).

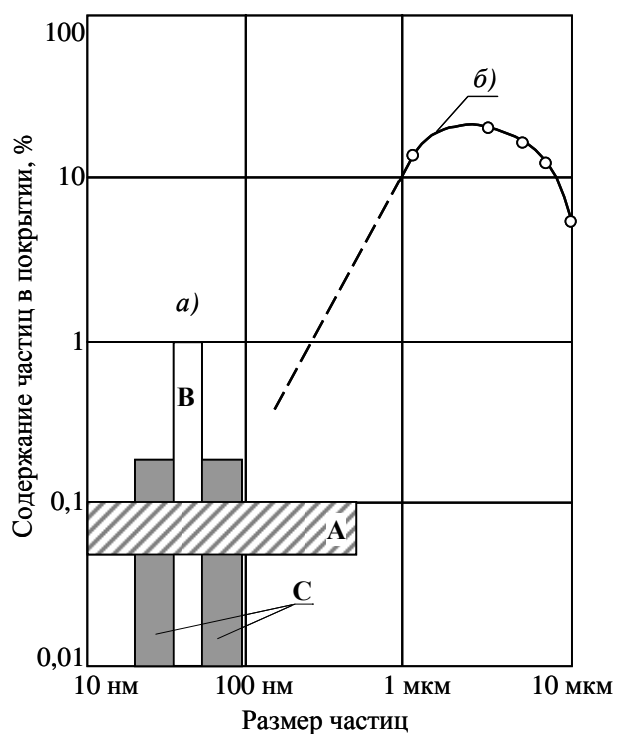


Рис. 1. Распределение частиц в покрытии по размерам (А – наноалмазы в хромовом покрытии; В – нано- Al_2O_3 в покрытии Zn–Ni; С – нано- Al_2O_3 в покрытии Ni–Co:

а – кластерные покрытия; б – композиционные покрытия [2]

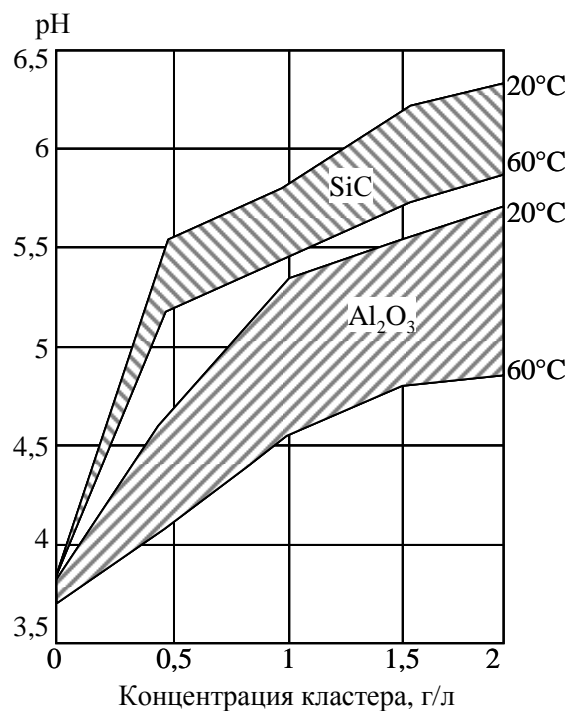


Рис. 2. Изменение pH электролита в зависимости от концентрации кластеров SiC и Al_2O_3

В современной технике под понятием нанотехнология зачастую подразумевается создание микрообъектов электронной техники. Однако известно, что главнейшими элементами любой технологии обработки являются: объект производства (исходная заготовка) и инструмент, воздействующий на него. В данном исследовании не будем рассматривать информационно-энергетическую структуру технологических операций, а ограничимся лишь размерным анализом заготовки и инструмента. Предполагаемая классификация технологий по размерам объектов производства и обрабатывающего инструмента может быть представлена в следующем виде:

- мегатехнология – горные выработки, обработка полей в сельском хозяйстве (размеры компонентов 10^2 – 10^3 м);
- основная технология – объем машинного производства, механической обработки лезвийным инструментом, сборка (10^2 – 10^2 м);
- микротехнологии – производство микросхем, микрочипов, термообработка (10^2 – 10^5 м);
- нанотехнология – производство электронной техники на наноуровне, создание наноматериала, кластерная гальваника (10^6 – 10^9 м).

Исходя из предлагаемого анализа, можно утверждать, что к нанотехнологии следует отнести не только объекты производства соответствующего размера, но и инструмент, воздействующий на объект производства.

Рассматривая с этих позиций поведение кластеров в электролитах, убеждаемся, что они определяют качество получаемых покрытий. Не вдаваясь в тонкости механизма кластерной гальваники, можно утверждать, что кластеры являются инструментом на наноуровне, который воздействует на поверхность детали и изменяет характеристики образования гальванических покрытий, – и следовательно, это пример нанотехнологии.

Рассмотрим более подробно механизм образования кластерных гальванических покрытий. Исследование электролитов-суспензий, а точнее электролитов-коллоидов, показали, что наночастицы оксида алюминия, карбида кремния и др. в электролите становятся кластерами, т. е. адсорбируют вещества в молекулярном или ионном виде на своей поверхности. Были проведены фотометрические исследования электролитов на адсорбционных колонках. Профильтрованные электролиты через порошки Al_2O_3 α -фазы (корунда) и сорбента Al_2O_3 γ -фазы показали, что катион $Ni(H_2O)_6^{2+}$ адсорбируется этими порошками. Нанопорошки плазмохимического порошка Al_2O_3 α -фазы адсорбируют ~1–3% растворенного вещества из электролита никелирования, а порошок γ -фазы ~18% за счет внутренней пористости. На рис. 2 показано влияние концентрации нанопорошков Al_2O_3 α -фазы и SiC на изменение рН электролита никелирования. Изменение рН электролита является результатом адсорбции на поверхности порошков катионов гидроксония H_3O^+ . В работе [8] утверждается, что в электролитах присутствуют катионы $H_5O_2^+$, а не катион H_3O^+ , формируемый сильной водородной связью O–H–O, т. е. катион гидроксония существует в форме $(H_2O–H–OH_2)^+$, – он и определяет наравне с анионом $(HO–H–OH)^-$ концентрацию водородных ионов рН. Смещение рН в сторону увеличения – от 3,75 до 6,5 – показывает, что адсорбируется на поверхность наночастиц именно катион гидроксония.

При осаждении гальванических покрытий важнейшую роль играют массообменные процессы у поверхности электродов, в первую очередь у поверхности катода. В

работе [9] подробно описывается механизм конвективной диффузии, и в частности к поверхности дискового электрода, в форме

$$j = D \frac{\partial c}{\partial y} + cv + j_0,$$

где j – полный поток вещества; D – коэффициент конвективной диффузии; $\frac{\partial c}{\partial y}$ – градиент концентрации; c – концентрация вещества; v – скорость потока жидкости; j_0 – внешнее воздействие (например потенциал).

Движение электролита суспензии является предметом изучения физико-химической гидродинамики, в которой действует принцип «прилипания», т. е. скорость течения у твердой поверхности равна нулю. Анализ ламинарного течения Куэтта показывает, что вблизи обтекаемой поверхности на расстояниях менее 10 мкм скорость течения менее 0,1 м/с. При этом известно из работы [10], что скорость кластеров под действием Броуновского движения составляет ~0,3 м/с и хаотически изменяется во времени, т. е. может быть направлена как к обтекаемой поверхности, так и в любом другом направлении.

В работе [11] по возникновению турбулентности указывается на Броуновское движение как на механизм, «запускающий» турбулентность, при самом высоком качестве обтекаемой поверхности.

Таким образом, Броуновское движение нанокластеров как самое интенсивное является основной движущей силой массообменных процессов в пределах диффузионного пограничного слоя. Нанокластеры воздействуют на двойной электрический слой, обеспечивая изменение кинетики осаждения гальванических покрытий.

С учетом того что нанокластеры содержат в своем адсорбированном слое катионы осаждаемого металла, при соударении их с поверхностью осаждение вызывает ускоренный разряд катионов. Образование покрытия происходит с увеличенной скоростью, что подтверждается практикой нанесения кластерных покрытий.

В механизме осаждения гальванических покрытий, в том числе из электролитов-суспензий, остается неясным влияние образования пузырьков водорода на турбулизацию электролита у поверхности, хотя общий обмен жидкости у поверхности связан с количеством выделенного газа, и это требует дальнейших исследований.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

Введение в электролиты нанесения гальванических покрытий наночастиц дисперсностью от 10^{-6} до 10^{-9} м не приводит к образованию композиционных покрытий.

Наночастицы в электролитах образуют кластеры путем адсорбции катионов металла, катионов гидроксония и других компонентов (ПАВ).

Кластеры образуют коллоидный раствор, в котором частицы поддерживаются во взвешенном состоянии тепловым движением молекул электролита (Броуновское движение).

Кластеры взаимодействуют с поверхностью осаждения покрытий, активизируя точки соударения и увеличивая перенос вещества к катоду. Это сопровождается увеличением скорости осаждения покрытий и образованием большого числа центров кристаллизации.

Основным направлением дальнейших исследований кластерной гальваники становится создание кластерно-композиционных покрытий и тонкое изучение структуры кластерных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: тезисы докладов Международная конференция «200 лет Б. Якоби» 4–8 июня 2001. М.: МГУ. 2001. С. 120–135.
2. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия. 1977. С. 168–173.
3. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение. 1990. С. 214–215.
4. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических и полимерных композиционных материалов. М.: Химия. 1990. С. 192–206.
5. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза.– СПбГПУ. 2003. С. 149–186.
6. Ващенко С.В., Соловьева З.А. Электроосаждение износостойких хромовых покрытий из электролитов с ультрадисперсными алмазными порошками //Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. I, №5–6. С. 45–48.
7. Астахов М.В. Наночастицы и наноматериалы //Энциклопедия «Современное естествознание». Том I. Физическая химия. М.: Магистр-пресс. 2000. С. 271–275.
8. Либрович Н.Б., Сакун В.П., Соколов Н.Д. Сильные водородные связи в водных растворах кислот и оснований: Сб. АН СССР. М.: Наука. 1981. С. 174–211.
9. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Госиздат. 1959. С. 70–85.
10. Jacob Eapen, Ju Li & Sidney Yip. Manuscript to 7th ISHMT-ASME Heat & Mass Transfer Conference at Indian Institute of Technology, Guwahati, India /New Dehli: Tata McGraw-Hill Pub. Co. 2006. P. 396.
11. Бетчов Р., Криминале В. Вопросы гидродинамической устойчивости. М.: Мир. 1971. 241 с.