
В.А. Ильин

НАНОТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Представлены результаты исследований свойств кластерных гальванических покрытий. Проведенные исследования показали, что кластерные гальванические покрытия превосходят по свойствам покрытия, полученные в электролитах без нанопорошка.

Ключевые слова: кластерные гальванические покрытия, нанопорошки.

Мировая практика разработки и совершенствования систем функциональных покрытий идет по пути создания более совершенных технологий и новых видов покрытий, таких как: плазменные покрытия; полученные пиролитическим осаждением из металлоорганических соединений; электрохимическим осаждением из расплавов солей металлов и т. п.

В области технологий нанесения гальванических покрытий научные и практические разработки идут по пути создания новых составов, электролитов, содержащих органические соединения, образующие комплексные соединения с катионами, блестящими веществами, увеличивающими рассеивающую способность.

Совершенствование традиционных гальванических покрытий путем оптимизации технологических режимов их нанесения практически себя исчерпало, и для создания покрытий с более высоким уровнем свойств требуются новые способы их нанесения, – одним из наиболее перспективных является осаждение покрытий из электролитов, содержащих нанопорошки.

Работы, проводимые в Ульяновском филиале ВИАМ с 1992 года, показали, что введение нанопорошков оксидов и карбидов в электролиты хромирования, никелирования и цинкования, а также в электролиты осаждения сплавов системы Ni–Co; Ni–Cu; Zn–Ni; Zn–Co позволило значительно повысить служебные характеристики покрытий и создать новый класс гальванических покрытий – кластерные покрытия.

В проводимых автором с коллегами работах были использованы нанопорошки карбида кремния и оксида алюминия (рис. 1) с характеристиками, приведенными в табл. 1.

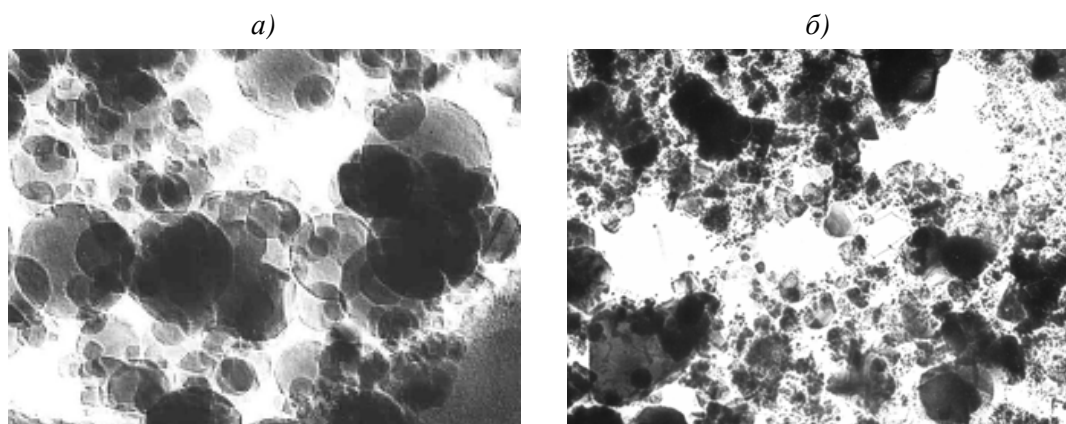


Рис. 1. Вид наночастиц (а – Al_2O_3 ; б – SiC) в электронном микроскопе ($\times 73000$)

Характеристики нанопорошков оксида алюминия и карбида кремния

Показатели	Характеристики показателей нанопорошков	
	Al ₂ O ₃	SiC
Форма частиц	Сферическая	Кубическая, осколочная
Размер частиц, нм	5–120	5–120
Среднее значение размеров частиц, нм	60	25
Удельная поверхность, м ² /г	26	48
Химический состав основных веществ, %	>99	99,2
Рентгенофазовый анализ	Корунд α-фаза 90%, кубическая структура	Гексагональная структура

Таблица 2

Свойства хромовых покрытий, полученных в электролите, содержащем нанопорошок и без нанопорошка

Свойства	Показатели свойств покрытий из электролита	
	с нанопорошком (кластерные покрытия)	без нанопорошка
Микротвердость, МПа	8000–14000	7350–10780
Пористость, количество пор на 1 дм ²	Отсутствуют при толщине >16 мкм	3 поры при толщине >40 мкм
Прочность сцепления	Соответствует требованию ГОСТ	Соответствует требованию ГОСТ
Скорость осаждения, мкм/мин	0,8–1,0	0,7–0,8

Введение нанопорошков в электролиты хромирования, никелирования, цинкования и электролиты осаждения сплавов позволило получать беспористые покрытия (начиная с толщины 20 мкм) с нанокристаллической структурой, которые осаждаются строго по микрорельефу покрываемой поверхности. При этом служебные свойства покрытий, такие как микротвердость, адгезия, шероховатость покрытия, коррозионная стойкость, малоцикловая усталость, значительно превосходили свойства традиционных гальванических покрытий, осаждаемых из электролитов без нанопорошков.

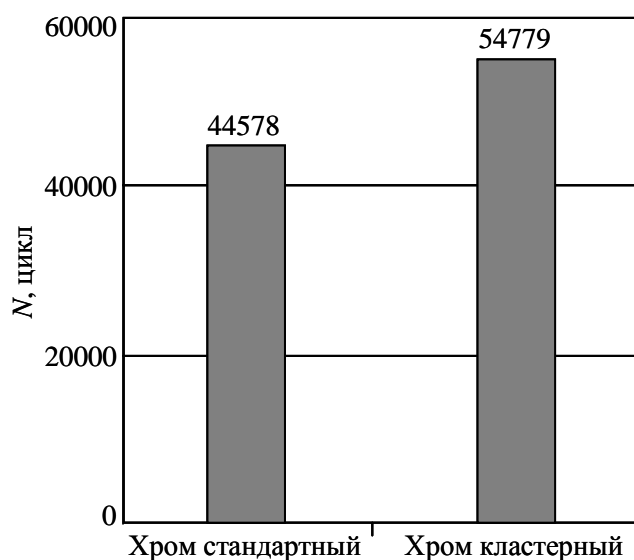


Рис. 2. Долговечность образцов (N, цикл) со стандартным и кластерным хромовым покрытиями при испытании на МЦУ ($\sigma_{\max}=785$ МПа; $R=0,1$; $f=10$ Гц)

В табл. 2 и на рис. 2–6 приведены данные по свойствам разработанных кластерных гальванических покрытий, а также сравнительные результаты испытаний на долговечность, коррозию, адгезию и скорость осаждения.

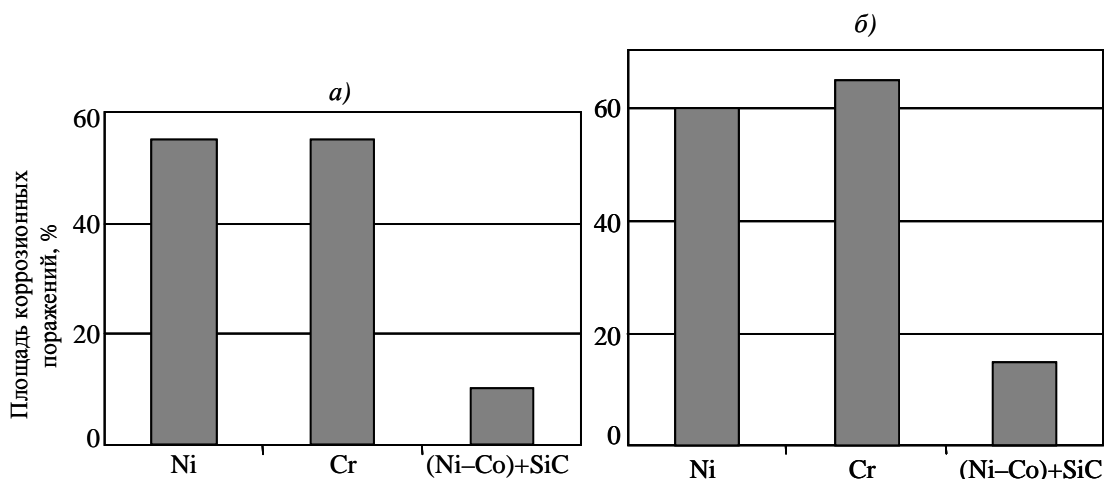


Рис. 3. Площади коррозионных поражений образцов с кластерными никель-кобальтовыми и стандартными никелевыми и хромовыми покрытиями толщиной 20 мкм после 12 мес коррозионных испытаний на станциях:
 а – МЦКИ (г. Москва); б – ГЦКИ (г. Геленджик)

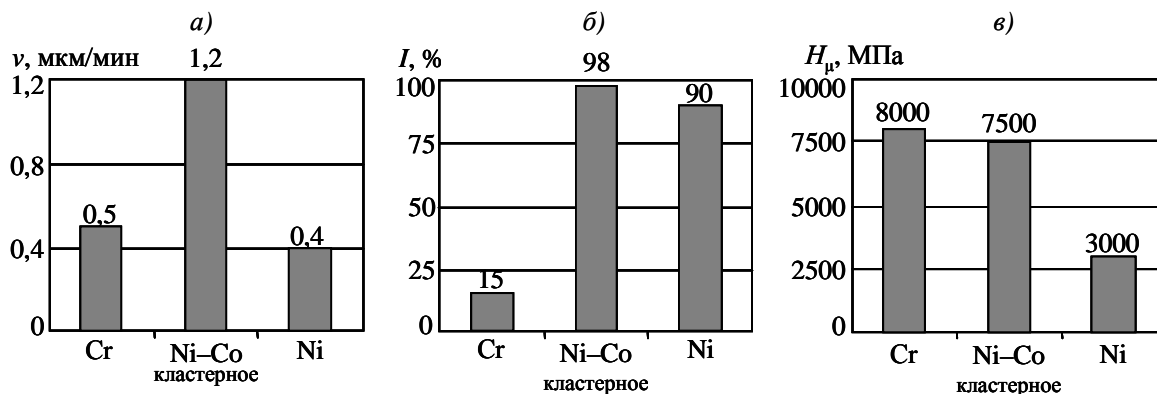


Рис. 4. Свойства кластерного никель-кобальтового покрытия в сравнении со стандартными хромовыми и никелевыми покрытиями:
 а – скорость осаждения; б – выход по току; в – микротвердость

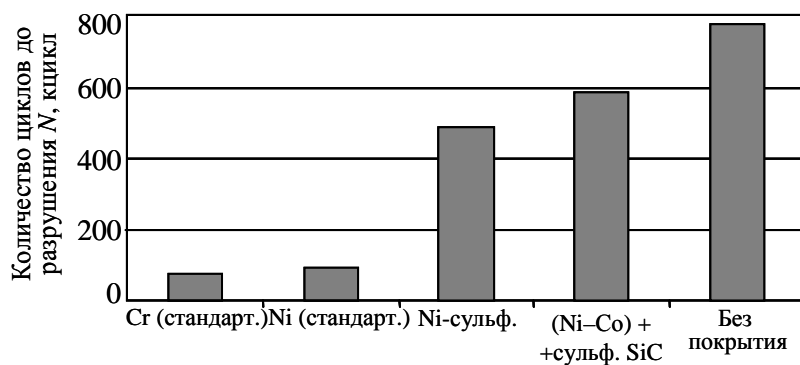


Рис. 5. Количество циклов до разрушения при испытании на МЦУ ($\sigma_{\text{max}}=785$ МПа; $R=0,1$; $f=10$ Гц) контрольных образцов (без покрытия) и образцов с различными покрытиями

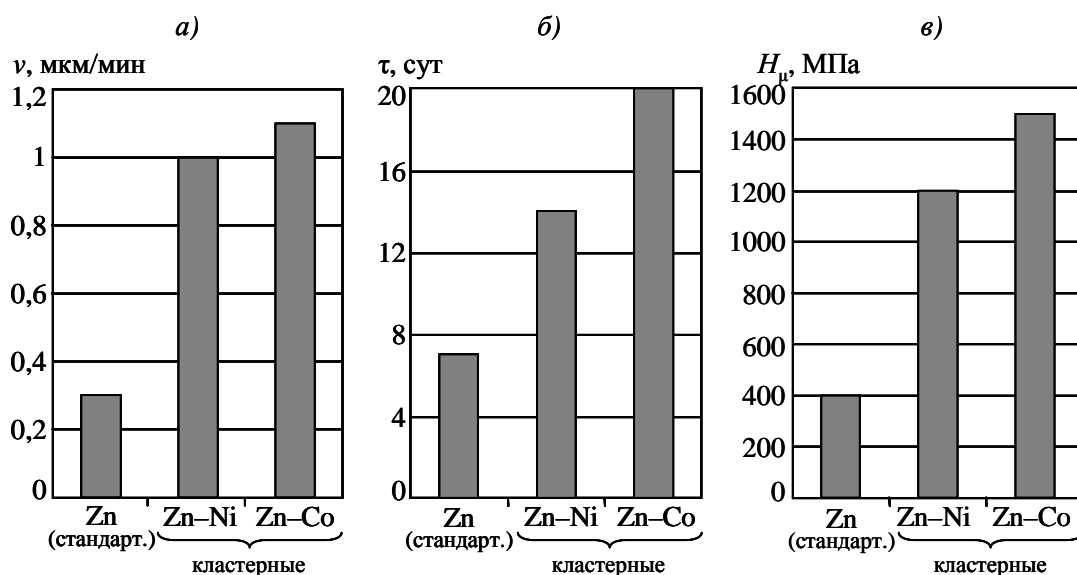


Рис. 6. Свойства кластерных покрытий Zn–Ni и Zn–Co в сравнении со стандартным цинковым покрытием:
 а – скорость осаждения; б – время до появления первых очагов коррозии в КСТ-35;
 в – микротвердость

Анализ результатов испытаний показал, что кластерные гальванические покрытия обладают более высокими характеристиками микротвердости, коррозионной стойкости, долговечности, скорости осаждения и, кроме этого, осаждаются строго по микрорельефу покрываемой поверхности, не оставляя непокрытых мест.

Процессы электроосаждения металлов на твердых электродах относятся к одним из наиболее сложных. Они, как правило, протекают в несколько стадий, включающих процессы диффузии, адсорбции, химической реакции, разряда и кристаллизации. Из-за сложного состава и многообразия процессов, происходящих при электролитическом осаждении пленок металлов, эксперименты по изучению изменения свойств электролитов при введении нанодисперсных частиц очень редки и не имеют систематического характера. Обычно приводятся данные по изучению свойств готовых покрытий. В Ульяновском филиале ВИАМ проведены исследования электролитов-наносuspензий в объеме и у поверхности электродов методами лазерной спектроскопии НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение), исследованы процессы адсорбции и седиментации, и это дает основание утверждать, что адсорбция ионов на каждой наночастице приводит к образованию кластеров, и под действием гидродинамических сил, Броуновского движения и электрического поля кластеры (наночастицы с адсорбированными на них ионами) перемещаются к поверхности катода. При соударении кластеров с поверхностью происходит активация поверхности осаждения в точке удара, а далее – разряд катионов на поверхности катода, изменение заряда наночастицы и ее отвод электрическим полем в глубь электролита, где нейтральные частицы восстанавливаются в результате адсорбции на них катионов из электролита, и вновь образуется кластер, – и процесс переноса повторяется многократно.

Схема осаждения кластерных покрытий приведена на рис. 7.

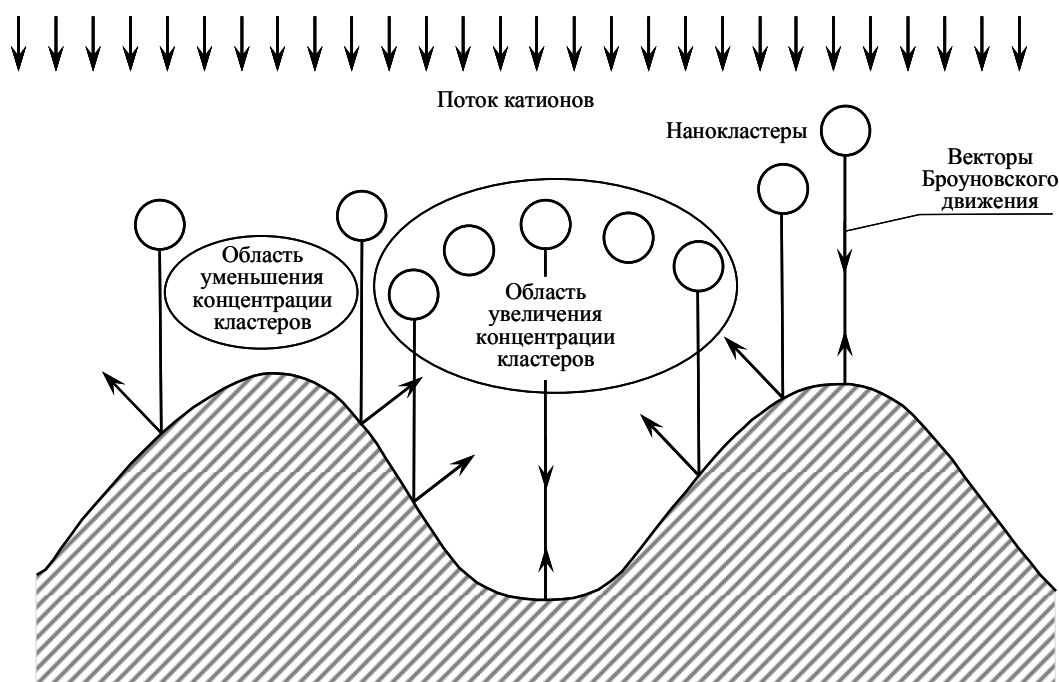


Рис. 7. Схема осаждения кластерных покрытий

Результаты исследований кластерных гальванических покрытий методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа показали, что в гальванических пленках наночастицы порошков не содержатся, и свойства покрытий определяются не наличием частиц в покрытии, а физико-химическим воздействием наночастиц на процесс его формирования.

В.В. Семёнычев, Т.Б. Смирнова

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПОРИСТОСТИ ПОКРЫТИЙ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Предлагается качественный метод оценки пористости, позволяющий обнаружить микропоры диаметром менее 6–10 мкм в покрытиях катодного типа.

Приводится анализ результатов электрохимических исследований и коррозионных испытаний традиционных и кластерных никелевых и никель-кобальтовых покрытий.

Ключевые слова: пористость покрытий, потенциостатические методы.

Разработчики новых функциональных покрытий вместе с рекомендациями по применению этих покрытий и оценкой их служебных характеристик, как правило, всесторонне исследуют и их электрохимические свойства. Такие исследования уже на стадии разработки нового покрытия позволяют классифицировать его тип (анодное или катодное) и оценить возможные токи коррозии между покрытием и материалом подложки. Потенциостатические методы являются весьма эффективными для оценки склонности металлов и сплавов к коррозии [1].

Для покрытий катодного типа, к которым относятся и никелевые покрытия, определяющее влияние на их защитную способность оказывает сквозная пористость, так