

УДК 66.017

*В.В. Семенычев¹, Т.Б. Смирнова¹, А.В. Панарин¹***ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ СУЛЬФАМИНОВОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ С ДОБАВКАМИ РАЗЛИЧНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ И ОЦЕНКА СВОЙСТВ ОСАЖДЕННЫХ В НИХ КЛАСТЕРНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-11-11

С помощью фотометра КФК-3-01-«ЗОМЗ» исследовали светопропускание сульфаминовокислого электролита никелирования, содержащего наноразмерные частицы различных производителей. В исходном и каждом электролите с наночастицами на образцы из стали 30ХГСА осаждали никелевые покрытия. Влияние присутствия в электролите наночастиц оценивали измерением пористости осажденного покрытия, его толщины и микротвердости, а также исследованием геометрической формы бороздок, сформированных алмазным индентором при различных нагрузках.

Ключевые слова: *наноразмерные частицы, светопропускание, гальваническое никелирование, свойства покрытий, склерометрия.*

Using a photometer KFK-3-01-«ZOMZ», the light transmission of sulfamino acid electrolyte of nickel plating containing nanosized particles of various manufacturers was investigated. In the initial and each electrolyte with nanoparticles, nickel coatings were deposited on samples from steel 30XGSA. The effect of the presence of nanoparticles in the electrolyte was evaluated by measuring the porosity of the deposited coating, its thickness and microhardness, as well as by studying the geometry of the grooves formed by the diamond indenter under various loads.

Keywords: *nanosize particles, light transmission, galvanic nickel plating, coating properties, sclerometry.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие гальванических процессов осаждения покрытий в присутствии наноразмерных частиц представляет определенный интерес, так как свойства таких покрытий существенно отличаются от свойств аналогичных покрытий, полученных в стандартных электролитах [1, 2]. Конструкции с защитными и функциональными покрытиями эксплуатируются в различных климатических зонах, подвержены статическим и динамическим нагрузкам и воздействию различных коррозионно-активных сред [3, 4]. Присутствие наноразмерных частиц в электролитах хромирования [5, 6], никелирования [7, 8] и цинкования [9, 10] позволяет значительно повысить скорость осаждения покрытий, исключить их пористость и увеличить значения микротвердости. Естественно, что, помимо гальванических покрытий, существуют и другие, получаемые иными способами – например, такие как карбидохромовые покрытия, обладающие целым рядом уникальных свойств [11–13].

Для того чтобы учесть факторы, влияющие на работоспособность конструкционного материала, необходимо проводить климатические испытания образцов [14, 15] с последующей оценкой их свойств и исследованием изменений механических и

усталостных свойств [16]. Для функциональных покрытий важной характеристикой является наличие и величина внутренних напряжений, от которых будет зависеть эксплуатационная надежность детали [17]. Покрытия катодного типа, такие как хромовые и никелевые, защищают конструкционный материал лишь механически в отличие от покрытий анодного типа (цинк, кадмий), которые защищают основной металл электрохимически [18], поэтому для покрытий катодного типа помимо их функциональных свойств огромное значение имеет отсутствие пористости.

Известно, что для оценки пористости катодных покрытий на стальной подложке существует достаточно простой экспресс-метод наложения фильтровальной бумаги (по ГОСТ 9.302), однако этот метод не гарантирует регистрацию сквозных пор, диаметр которых менее 6–10 мкм [19], следовательно, имеющиеся в покрытии микропоры могут быть и не обнаружены этим методом. Именно поэтому и не прекращаются работы по поиску новых нетрадиционных методов оценки пористости покрытий [20, 21].

Несмотря на то, что процесс осаждения покрытий в присутствии наноразмерных частиц уже достаточно хорошо изучен, необходимость в исследовании электролитов, содержащих нанопорошки, не отпала, так как на рынок продолжает поступать продукция новых производителей наноструктур. Цель данных исследований заключалась, во-первых, в оценке влияния наносфер и нановолокон на коэффициент светопропускания сульфаминовокислого электролита никелирования и, во-вторых, в оценке некоторых свойств никелевых покрытий, сформированных в электролитах с различными наночастицами.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1. «Экологически безопасные плазменные, электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [22].

Материалы и методы

В сульфаминовокислый электролит вводили наноразмерные частицы оксида алюминия, технические характеристики которых представлены в табл. 1, а на рис. 1 показан внешний вид наносфер и нановолокон.

Таблица 1

Производитель и характеристики наноразмерных частиц

Производитель	Форма	Размер, нм	Среднее значение дисперсности, нм	Удельная поверхность, м ² /г
ООО «Ультрадисперсные системы» (г. Москва)	Наносфера	5–100	40	32
ООО «Новосибирские наноматериалы»	Наносфера	30–120	48	30
	Нановолокно	30–500	30–50	293

Измерение коэффициента светопропускания исходного сульфаминовокислого электролита никелирования проводили с помощью фотометра КФК-3-01-«ЗОМЗ» в диапазоне длин волн от 315 до 990 нм относительно дистиллированной воды. В три емкости наливали сульфаминовокислый электролит никелирования и из расчета 5 г/л в одну емкость добавляли наносферы из г. Москвы, в другую – наносферы из г. Новосибирска и в третью – нановолокна из г. Новосибирска. Светопропускание этих проб определяли в диапазоне длин волн от 460 до 560 нм, т. е. на участке пиковых значений (рис. 2) относительно исходного сульфаминовокислого электролита без наночастиц.

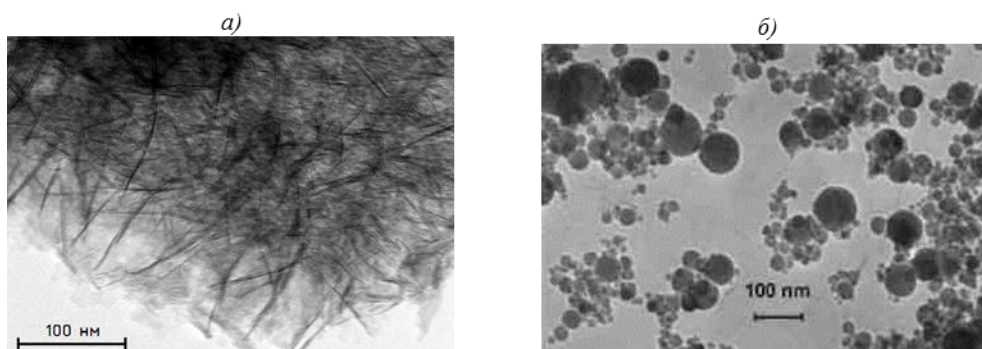


Рис. 1. Внешний вид наноразмерных частиц в виде нановолокон (а) и наносфер (б)

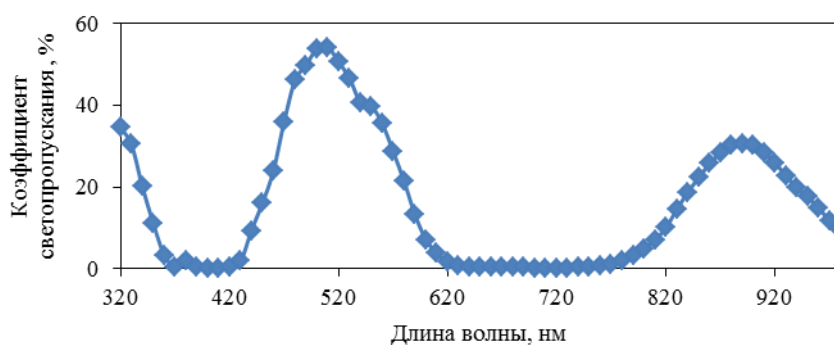


Рис. 2. Светопропускание исходного сульфаминовокислого электролита никелирования относительно дистиллированной воды

Скорость осаждения никелевых покрытий, полученных в исходном сульфаминовокислом электролите и в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксида алюминия, определяли путем деления значения толщины покрытия на продолжительность его осаждения. Толщину покрытия определяли путем измерения микрометром толщины образца до и после осаждения покрытия. Покрытия осаждали на образцы из конструкционной стали 30ХГСА, размеры образцов составляли $50 \times 40 \times 2$ мм. Плотность тока при нанесении покрытий составляла 6 А/дм^2 , температура электролита 52°С , а длительность осаждения покрытий во всех случаях составляла 30 мин. Пористость покрытий оценивали стандартным способом по ГОСТ 9.302 методом наложения фильтровальной бумаги. Микротвердость покрытий измеряли на поверхности образца с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке, равной 0,1 Н.

Нанесение на покрытия царапин осуществляли с помощью изготовленного простейшего склерометра [23]. Царапины наносили при нагрузке на индентор, равной 30, 50 и 70 Н, после чего с помощью металлографического микроскопа «Олимпус» изучали морфологию поверхности покрытия и геометрическую форму образовавшихся бороздок.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана кривая изменения коэффициента светопропускания исходного сульфаминовокислого электролита никелирования в зависимости от длины волны (в качестве холостой пробы использована дистиллированная вода). Видно, что максимальные значения коэффициентов светопропускания находятся в диапазоне длин волн от 460 до 560 нм, именно этот диапазон длин волн и выбран для оценки коэффициентов светопропускания сульфаминовокислых электролитов никелирования, содержащих те или иные наноразмерные частицы.

На рис. 3 показано влияние длины волны на коэффициент светопропускания сульфаминовокислых электролитов никелирования, содержащих наноразмерные частицы оксида алюминия, относительно исходного электролита. Видно, что с ростом длины волны светопропускание электролитов с наночастицами также возрастает. Наиболее высокий коэффициент светопропускания соответствует электролиту с наносферами из г. Новосибирска. Электролит, содержащий наносферы из г. Москвы, занимает промежуточное положение, а электролит с нановолокном имеет наименьшее светопропускание, т. е. является наиболее мутным. Для того чтобы понять суть результата эксперимента рассмотрим закономерности, показанные на рис. 4, где представлено изменение светопропускания электролитов во времени при длине волны, равной 500 нм, т. е. при длине волны, на которой получен максимальный коэффициент светопропускания исходного электролита (рис. 2).

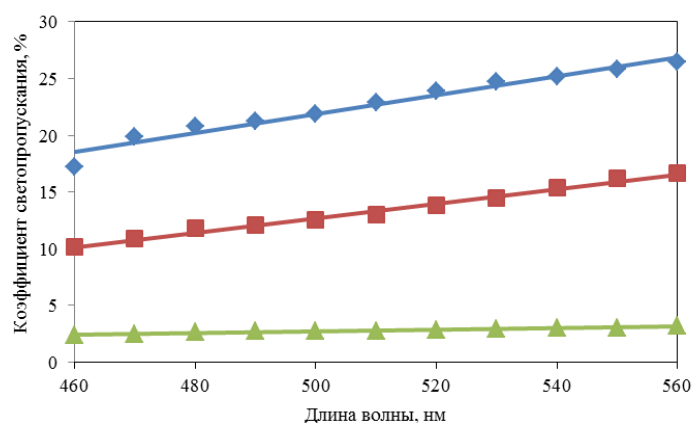


Рис. 3. Светопропускание электролитов никелирования, содержащих наноразмерные частицы в виде наносфер из г. Новосибирска (◆) и г. Москвы (■), а также нановолокон из г. Новосибирска (▲)

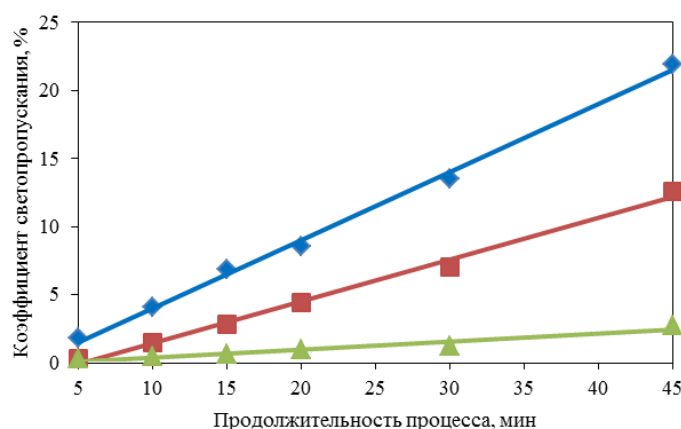


Рис. 4. Изменение светопропускания во времени при длине волны 500 нм для электролитов никелирования, содержащих наноразмерные частицы в виде наносфер из г. Новосибирска (◆) и г. Москвы (■), а также нановолокон из г. Новосибирска (▲)

Результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что со временем электролиты осветляются. Механизм этого явления, по-видимому, объясняется тем, что гидратированные ионы никеля, имеющие ярко-зеленую окраску, адсорбируясь на наночастице, образуют кластер и в таком виде седиментируют на дно емкости с электролитом, тем самым повышая его прозрачность. Прозрачность электролита с наносферами из г. Новосибирска более высокая, следовательно, именно на них интенсивнее

адсорбируются гидратированные ионы никеля. Электролит никелирования, содержащий нановолокна, показал наименьший коэффициент светопропускания, поэтому в данном случае уместно упомянуть о значениях параметров нановолокон. Диапазон размеров таких наночастиц составляет 30–500 нм при средних размерах 30–50 нм, их отличительной особенностью является огромная удельная поверхность, равная 293 м²/г, что практически в 10 раз больше, чем удельная поверхность наносфер. Сульфаминовокислый электролит никелирования с нановолокнами оксида алюминия является самым мутным из исследованных кластерных электролитов. Кроме того, его осветление во времени происходит в значительно меньшей мере, чем электролитов с наносферами. Вероятнее всего, это происходит из-за трудностей адсорбции гидратированных ионов никеля на гигантской поверхности нановолокна.

В табл. 2 приведены данные о некоторых характеристиках никелевых покрытий, сформированных в электролитах в присутствии тех или иных наноразмерных частиц.

Таблица 2

Характеристики никелевых покрытий

Тип наночастиц	Толщина покрытия, мкм	Скорость осаждения, мкм/мин	Количество пор, шт.	Микротвердость, ГПа
Без наночастиц	22,5	0,75	5	4,37
Наносферы (г. Новосибирск)	24,0	0,78	0	4,36
Наносферы (г. Москва)	24,0	0,8	5	4,38
Нановолокна (г. Новосибирск)	25,8	0,86	4	4,4

Как отмечено ранее, технологические параметры осаждения никелевых покрытий не отличались друг от друга, различие электролитов заключалось лишь в добавленных в них наноразмерных частицах. Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что тип наночастиц и даже их наличие в электролите не оказывает заметного влияния на величины микротвердости покрытий и скорости их осаждения. Введение в электролит никелирования наносфер из г. Новосибирска привело к формированию беспористого никелевого покрытия, хотя во всех остальных случаях на образцах отмечено по 4–5 пор. Отметим, что именно с наносферами из г. Новосибирска происходит самое большое осветление электролита, т. е. способность этих частиц к абсорбированию ионов никеля выше, чем у других видов наночастиц.

В табл. 3 приведены результаты измерений геометрических параметров царапин, полученных при различных нагрузках на алмазный индентор. В качестве образцов, так же как и в предыдущих случаях, использовали стальные образцы с никелевыми покрытиями, осажденными в исходном сульфаминовокислом электролите и с введенными в него теми или иными наноразмерными частицами оксида алюминия.

Первое, что обращает на себя внимание, – это факт пропорционального роста ширины и глубины бороздок с ростом нагрузки на индентор. Второе – это то, что при всех уровнях нагружения максимальные значения ширины и глубины бороздок присущи покрытию, сформированному в исходном электролите никелирования, т. е. не содержащему никаких наноразмерных частиц. Из вышеприведенного следует, что покрытие, полученное в исходном электролите, меньше других покрытий сопротивляется внедрению и поступательному перемещению индентора. Действительно, бороздки на покрытиях, осажденных в электролитах, содержащих наноразмерные частицы, имеют при всех уровнях нагрузок меньшие размеры ширины и глубины, что свидетельствует о более высокой сопротивляемости кластерных покрытий царапанью.

Таблица 3

Параметры бороздок никелевых покрытий

Тип наночастиц	Нагрузка, Н	Ширина бороздки, мкм	Глубина бороздки, мкм
Без наночастиц	30	125	3,6
	50	200	6,0
	70	250	10,8
Наносферы (г. Новосибирск)	30	120	2,4
	50	183	4,8
	70	237	8,4
Наносферы (г. Москва)	30	120	2,8
	50	175	4,8
	70	220	7,8
Нановолокна (г. Новосибирск)	30	122	2,4
	50	180	4,8
	70	232	7,0

На рис. 5 показаны типичные бороздки на всех исследуемых никелевых покрытиях. Бороздка, полученная на никелевом покрытии, осажденном в исходном электролите, характеризуется неровными (иногда надорванными) берегами и развитой поверхностью покрытия (рис. 5, *а*). Русло бороздки на покрытии, осажденном в электролите с наносферами из г. Новосибирска, имеет четкие, хорошо видимые берега, что свидетельствует о равной толщине покрытия (рис. 5, *б*). На покрытии, сформированном в электролите с наносферами из г. Москвы, поверхность покрытия имеет вид мелкодисперсного строения, границы бороздки ровные, на дне бороздки отмечен дефект в виде локального вырыва покрытия (рис. 5, *в*). Русло бороздки, полученной на никелевом покрытии, осажденном в электролите с нановолокнами, имеет шевронное строение, причем на разных участках русла выраженность шевронного строения может меняться и переходить с одного берега бороздки на другой (рис. 5, *г*). Следует отметить, что шевронное строение бороздки зарегистрировано только при нагрузке на индентор, равной 70 Н, при более низких уровнях нагружения берега русла бороздки ровные, поверхность самого покрытия гладкая, строение мелкодисперсное с различными оттенками.

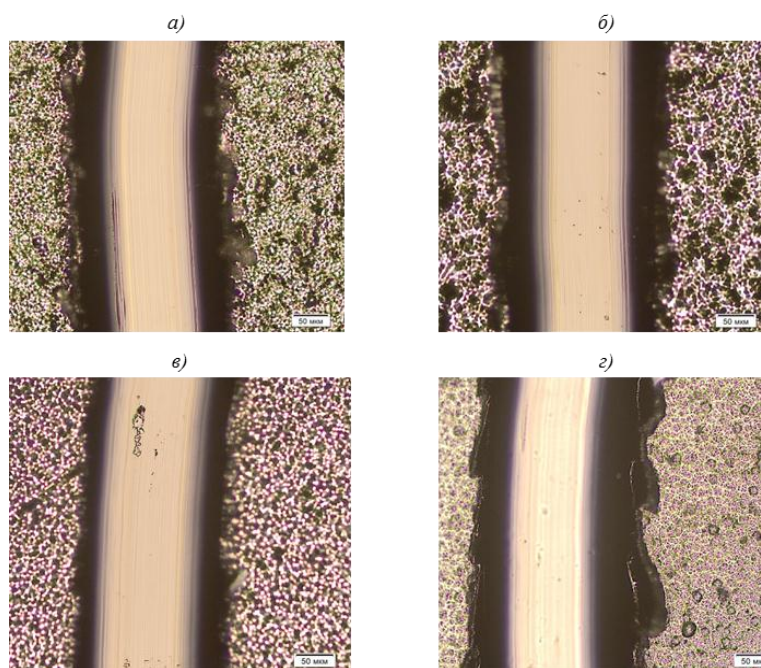


Рис. 5. Типичные бороздки, полученные при нагрузке 70 Н на никелевых покрытиях, осажденных в сульфаминовокислом электролите без наночастиц (*а*) и с наночастицами в виде наносфер из г. Новосибирска (*б*) и г. Москвы (*в*), а также нановолокон из г. Новосибирска (*г*)

Проведенные исследования позволили оценить влияние наличия наноразмерных частиц и их геометрической формы в сульфаминовокислом электролите никелирования на величины светопропускания и осветления электролитов, а также оценить влияние нанопорошков на свойства осаждаемых никелевых покрытий.

Заключения

В результате проведенных исследований установлено, что максимальный коэффициент светопропускания и степень осветления сульфаминовокислого электролита никелирования свойственны электролиту, содержащему наносферы из г. Новосибирска, беспористое покрытие получено также в электролите с этими наночастицами. Максимальная скорость осаждения никелевого покрытия получена в электролите с нановолокнами. Введение любых из исследованных наноразмерных частиц в электролит повышает сопротивляемость никелевого покрытия царапанью алмазным индентором, ширина и глубина бороздок на покрытиях, полученных в электролитах с наноразмерными частицами, при всех нагрузках на индентор меньше, чем у бороздок на покрытиях, полученных в исходном электролите.

ЛИТЕРАТУРА

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ-80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость образцов сплава 1201 в морских субтропиках // Коррозия: материалы, защита. 2015. №3. С. 1–5.
4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. №3. С. 16–21.
5. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.И. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 335–342.
6. Тюриков Е.В., Ильин В.А., Семенычев В.В. О роли наноразмерных частиц оксида алюминия в саморегулирующемся электролите хромирования // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №4 (3). С. 208–807.
7. Нагаева Л.В. Применение нанопорошков в электролитах никелирования как способ получения никелевых покрытий, по свойствам не уступающим хромовым покрытиям // Коррозия: материалы, защита. 2007. №9. С. 32–36.
8. Электролит никелирования: пат. 2293803 Рос. Федерация. №2005124342/02; заявл. 01.08.05; опубл. 20.02.07, Бюл. №5.
9. Семенычев В.В., Нагаев В.В. Гальванические покрытия на основе цинка, полученные из электролитов, содержащих соли никеля или кобальта и нанопорошки оксидов и карбидов // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 1. Спец. вып. С. 29–32.
10. Электролит цинкования: пат. 2301289 Рос. Федерация. №2005139708/02; заявл. 20.12.05; опубл. 20.06.07, Бюл. №17.
11. Кошелев В.Н., Семенычев В.В., Панарин А.В. Экологически безопасный технологический процесс нанесения защитных пиролитических алюминиевых покрытий без наводороживания стальной подложки // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 1. Спец. вып. С. 18–23.
12. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 14–18.
13. Панарин А.В., Семенычев В.В., Салахова Р.К. Свойства титановых и алюминиевых сплавов с пиролитическим карбидохромовым покрытием // Технология легких сплавов. 2015. №3. С. 131–137.
14. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость листов сплава Д16ч.-Т в морских субтропиках // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-11-11.

15. Семенычев В.В. Деградация прочностных и усталостных характеристик сплавов системы Al–Cu–Mg после длительных коррозионных испытаний в морских субтропиках // Технология легких сплавов. 2015. №1. С. 62–69.
16. Жирнов А.Д., Семенычев В.В., Хольшев С.И. Испытание авиационных материалов в условиях морского субтропического климата: методическое руководство. М.: ВИАМ, 1987. 48 с.
17. Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б. Исследование внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытиях // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 42–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-42-46.
18. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение, 1967. 392 с.
19. Кострицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П. и др. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1991. 125 с.
20. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами // Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 7–10.
21. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. Оценка пористости карбидохромовых покрытий на различных классах конструкционных материалов путем измерения стационарных потенциалов системы // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-7-7.
22. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
23. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Склерометрия как метод оценки интенсивности межкристаллитной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2015. №12. С. 37–41.