

УДК 541.15;669.248

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni/Au, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. Н. Г. Валько<sup>а</sup> \*, В. М. Анищик<sup>б</sup>, М. Ševok<sup>с</sup>, В. П. Евстигнеева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, 230023 Беларусь

<sup>б</sup>Белорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

<sup>с</sup>Жилинский университет, Жилина, 01026 Словакия

\*e-mail: n.valko@grsu.by

Поступила в редакцию 25.07.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Исследовано влияние рентгеновского (0.07 нм) и ультрафиолетового (207 нм) излучения на скорость электроосаждения, структуру и свойства композиционных покрытий на основе никеля с наночастицами золота. Обнаружено, что облучение электролита рентгеновским и ультрафиолетовым излучением в процессе электроосаждения композиционных покрытий Ni/Au приводит к возрастанию массового прироста на единицу площади и способствует формированию сплошных компактных покрытий. Увеличение скорости электрокристаллизации при воздействии излучением происходит вследствие протекания радиационно-химических реакций в облучаемых водных электролитах, которые интенсифицируют диффузионные процессы и скорость восстановления металла на катоде. Показано, что скорость осаждения вещества на катоде зависит от длины волны действующего в процессе осаждения излучения, энергетическое воздействие которого определяет степень радиолитического разложения водных растворов и соответствующую интенсивность радиационно-химических реакций, которые в свою очередь, обуславливают структуру и свойства композиционных покрытий. Исследования морфологии поверхности, элементного и фазового состава композиционных покрытий Ni/Au показали, что действие рентгеновского и ультрафиолетового излучения в процессе осаждения покрытий способствует включению наночастиц золота в никелевую матрицу и способствуют формированию композиционных покрытий Ni/Au с модифицированными свойствами. Обнаружено, что микротвердость и адгезия облучаемых в процессе осаждения Ni/Au покрытий выше, чем у необлучаемых образцов. Получены зависимости микротвердости от плотности тока осаждения композиционных покрытий Ni/Au, полученных при рентгеновском и ультрафиолетовом излучении.

**Ключевые слова:** композиционное покрытие, наночастицы, электроосаждение, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, массовый прирост, структура, микротвердость, адгезия.

**DOI:** 10.31857/S1028096022030219

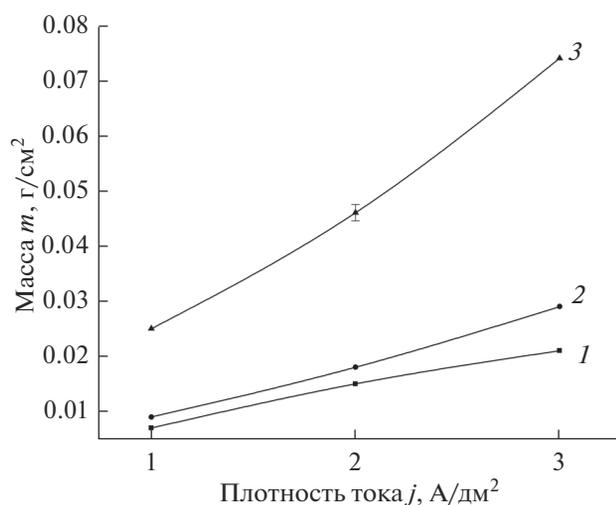
### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные покрытия (КЭП) на основе никеля широко используются в промышленности как защитные и защитно-декоративные покрытия, позволяя успешно защищать изделия при их эксплуатации в атмосферных условиях и в условиях воздействия агрессивных сред. Поэтому при формировании слоев с требуемыми эксплуатационными свойствами актуальным является разработка и усовершенствование технологий электролитического нанесения КЭП на основе никеля [1–4].

Особый интерес представляет соосаждение никелевых КЭП с наночастицами благородных металлов. Авторами работ [5, 6] установлено, что до-

бавление даже незначительного количества наночастиц благородных металлов в раствор приводит к значительному изменению структуры и свойств никелевых покрытий, в частности, наблюдается улучшение физико-механических свойств и измельчение структуры осаждаемого металла.

В настоящее время перспективным является разработка технологий электроосаждения КЭП с включенными наночастицами при воздействии ионизирующим излучением на электролит [7–9]. Показано, что электролитическое нанесение КЭП с включенными наночастицами диоксида кремния позволяет достичь технического результата, заключающегося в увеличении рассеивающей способности электролита, содержащего наночастицы твердых оксидов, интенсификации про-



**Рис. 1.** Зависимость массового прироста на единицу площади покрытий Ni/Au от плотности тока в поле ионизирующего излучения: 1 – контрольный образец, 2 – УФ-область, 3 – область рентгеновского излучения.

цессов восстановления и формирования покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами [10, 11]. Таким образом, мотивацией к теоретическому и экспериментальному исследованию влияния ионизирующего излучения на процесс формирования гальванических КЭП с металлическими наночастицами являются, в первую очередь, радиационно-химические превращения в водных электролитах при воздействии радиации и вытекающая из них модификация структуры и свойств гальваноосадков [12, 13].

В литературе представлено много физических моделей, описывающих радиационное воздействие на различные конденсированные среды, связывающих энергетические параметры излучения и степень радиационной модификации изучаемых объектов [12, 13]. Однако на данный момент отсутствует модель, позволяющая описать совместное соосаждение ионов восстанавливаемых металлов и металлических наночастиц на катоде при облучении электрохимической системы ионизирующим излучением. Стоит отметить, что важным моментом в соосаждении КЭП с металлическими наночастицами является их седиментация.

Таким образом, исследование процессов формирования КЭП, наноструктурированных наночастицами благородных металлов, при облучении электролитов ионизирующим излучением с целью разработки новых технологических основ формирования защитных и защитно-декоративных слоев с требуемыми эксплуатационными свойствами является актуальным направлением. Основной задачей данной работы было исследование влияния рентгеновского (0.07 нм) и ультра-

фиолетового (УФ) (207 нм) излучений на кинетику электроосаждения, а также формирование структуры и свойств КЭП на основе никеля с наночастицами золота.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия Ni/Au получали из промышленного электролита, ( $\text{NiSO}_4$  – 170 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{MgSO}_4$  – 40 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 60 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{NaCl}$  – 7.5 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 27.5 г/дм<sup>3</sup>). Концентрация наночастиц золота в электролите составляла 0.1 г/дм<sup>3</sup>. В работе использовали наночастицы золота, полученные из золотой мишени методом лазерной абляции в дистиллированной воде с помощью Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (LS-2147 Lotis II) [6]. Размер наночастиц варьировался от 70 до 120 нм. Осаждение проводилось при плотностях катодного тока от 1 до 3 А/дм<sup>2</sup>.

В качестве параметров, характеризующих кинетику электроосаждения КЭП, измеряли плотность массового прироста (осажденная масса на единицу площади), а также толщину покрытий. Измерение толщины покрытия осуществлялось магнитным цифровым толщиномером МТЦ-3 (ИПФ НАН Беларуси). Относительная погрешность измерений толщины покрытий не превышает 1%.

Исследование морфологии поверхности покрытий осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP при нормальном падении пучка на поверхность образца и ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав покрытий определяли методом рентгеновской флуоресценции на спектрометре энергий рентгеновского излучения CEP-01 ElvaX (Украина). Рентгеновский фазовый анализ КЭП Ni/Au проводили с помощью дифрактометра ДРОН 3М (АО “ИЦ “Буревестник”, г. Санкт-Петербург, Россия), использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

Микротвердость покрытий Ni/Au измеряли с помощью цифрового твердомера KASON 59-HV (Китай). Контроль прочности сцепления с основным металлом осуществлялся по методу царапания в соответствии с ГОСТом 9.302 [13].

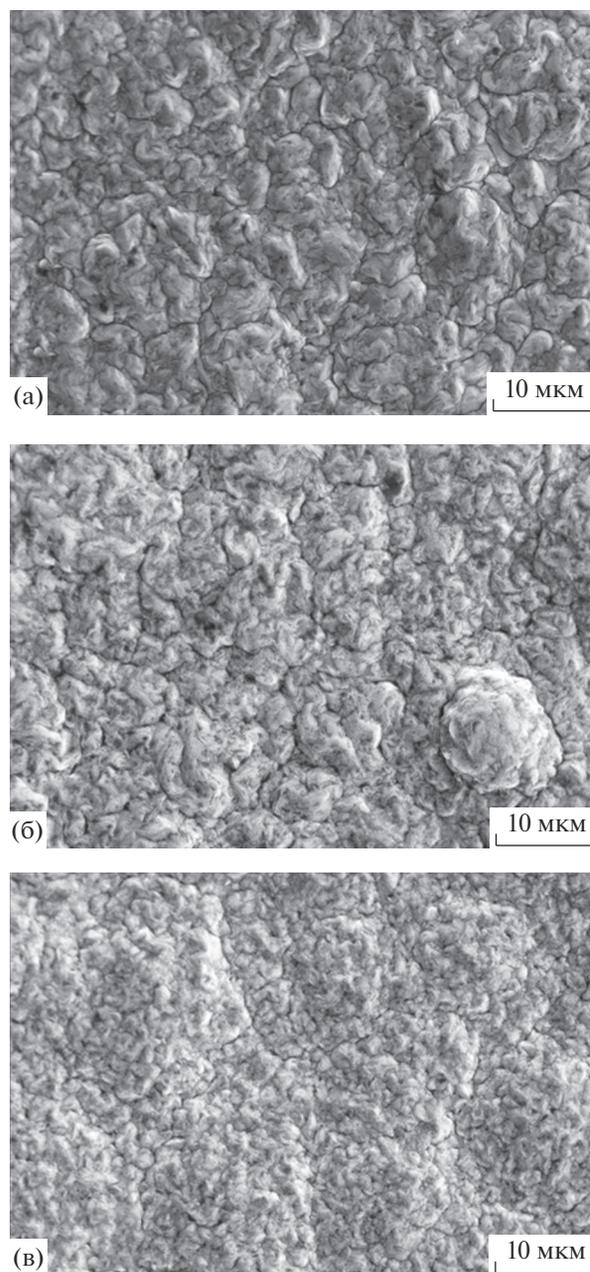
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 приведены графики зависимостей плотности массового прироста Ni/Au покрытий, полученных из электролитов, содержащих наночастицы Au в количестве 0.1 г/дм<sup>3</sup>, облученных рентгеновским (0.07 нм) и УФ-излучением (207 нм).

Из рис. 1 видно, что изменение массового прироста покрытий Ni/Au с увеличением плотности тока осаждения увеличивается практически линейно, что согласуется с законами Фара-

дея. Обнаружено, что воздействие ионизирующим излучением на электролит никелирования, содержащий наночастицы золота, приводит к увеличению массового прироста в единицу времени на единицу площади. Анализ зависимостей, представленных на рис. 1, позволил установить, что при воздействии рентгеновского излучения на электролит в процессе осаждения массовых прирост у Ni/Au покрытий значительно выше, чем у покрытий, сформированных при воздействии УФ-излучения. Так, в частности, у покрытий Ni/Au, сформированных при воздействии УФ-излучения, массовый прирост выше на 20% в сравнении с контрольными (необлученными) покрытиями, в то время как массовый прирост покрытий, облучаемых рентгеновским излучением, увеличивается более чем в три раза. Полученные данные свидетельствуют, в прежде всего, о зависимости скорости осаждения вещества на катоде от длины волны действующего в процессе осаждения излучения, энергетическое воздействие которого определяет степень радиолитического разложения водных растворов и соответствующую интенсивность радиационно-химических реакций, обуславливающих структуру и свойства композиционных покрытий. Необходимо отметить, что от механизма и кинетики электрокристаллизации зависят, в первую очередь, морфология поверхности и структура покрытий [14–19].

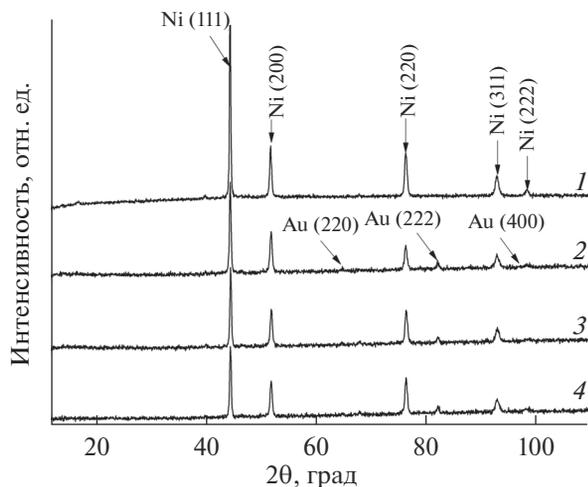
Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследована структура никелевых покрытий с наночастицами золота, сформированных в поле рентгеновского (0.07 нм) и УФ (207 нм) излучения. На рис. 2 представлена морфология поверхности покрытий Ni/Au, электроосажденных при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Видно, что морфология поверхности образцов, сформированных в условиях облучения рентгеновским и ультрафиолетовым излучением, отличается от контрольных Ni/Au мелкозернистой структурой и наличием мелкодисперсных образований, указывающих на повышенную гладкость. Формирование наноструктурированных КЭП на основе Ni с наночастицами благородных металлов при воздействии ионизирующего излучения на электролит в процессе электроосаждения связано с особенностями радиационно-химических превращений, протекающих в облучаемых электролитах. Сравнительный анализ рис. 2б и 2в показывает, что морфология поверхности Ni/Au покрытий, сформированных при облучении рентгеновским излучением, менее развита в сравнении с покрытиями, полученными при облучении ультрафиолетовым излучением. Обнаруженные различия в геометрии поверхности Ni/Au покрытий, сформированных при облучении рентгеновским и УФ-излучением также указывают на зависимость интенсивности радиационно-химических реакций в водных электролитах никелирования, со-



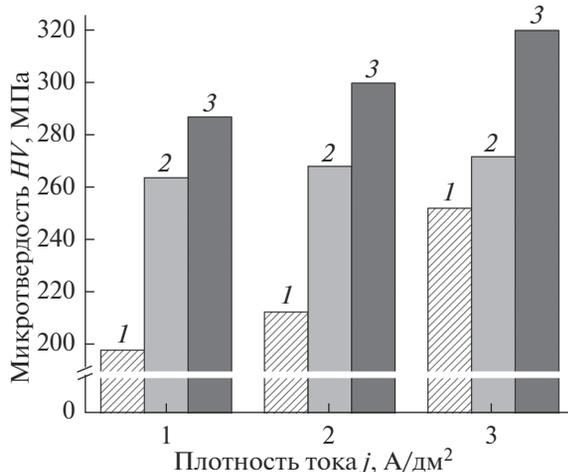
**Рис. 2.** РЭМ-изображения морфологии покрытий Ni/Au, осажденных при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>: 1 – контрольный образец, 2 – УФ-область, 3 – область рентгеновского излучения.

держащих наночастицы золота, от вида излучения и длины волны [11, 12].

Ключевым моментом при формировании композиционного покрытия Ni/Au с менее развитой морфологией поверхности является то, что при воздействии рентгеновским излучением на электролит его естественное перемешивание происходит радикальными частицами, препятствующими возникновению когезионных контактов между наночастицами и, соответственно, снижа-



**Рис. 3.** Участки рентгенограмм наноструктурированных покрытий Ni/Au: 1 – покрытие Ni без наночастиц; 2 – покрытие Ni/Au, контрольный образец; 3 – покрытие Ni/Au, УФ-область; 4 – покрытие Ni/Au, область рентгеновского излучения.



**Рис. 4.** Микротвердость покрытий Ni/Au, полученных при различных плотностях тока в поле ионизирующего излучения: 1 – контрольный образец, 2 – УФ-область, 3 – область рентгеновского излучения.

ющими вероятностью их коагуляции и седиментации. Благодаря этому наночастицы переносятся к катоду, где соединяются с восстанавливаемым металлом, образуя свой собственный тонкодисперсный агломерат с повышенным содержанием наночастиц, отличающийся улучшенными эксплуатационными свойствами. Обнаружено, что концентрация наночастиц золота в покрытиях Ni/Au – менее 1%, что вполне ожидаемо, поскольку концентрация наночастиц в электролите составляла 0.1 г/дм<sup>3</sup>. Однако для всех режимов электроосаждения обнаружена общая законо-

мерность: у КЭП, сформированных в поле излучения, концентрация наночастиц несколько выше, чем у контрольных Ni/Au. Так, в частности, в покрытии, осажденном в поле рентгеновского излучения при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>, концентрация золота составляет 0.14%, для покрытия, полученного в поле УФ-излучения, концентрация золота составляет 0.12%, для контрольных покрытий концентрация золота не превышает 0.1%.

Полученные данные коррелируют с результатами РФА. На рис. 3 приведены участки дифрактограмм Ni-покрытий и Ni/Au-покрытий, сформированных в поле рентгеновского (0.07 нм) и УФ (207 нм) излучения. Видно, что на дифрактограммах от Ni/Au покрытий присутствуют рефлексы, соответствующие никелю с ГЦК-структурой, а также малоинтенсивные рефлексы от золота, интенсивность которых под облучением несколько увеличивается. Следует отметить, что на всех дифрактограммах от Ni/Au покрытий в малоугловой области наблюдается малоинтенсивное гало, свидетельствующее о наличии аморфной фазы в покрытии Ni/Au. При этом интенсивность рефлексов, соответствующих никелю, у покрытий, осажденных при облучении, уменьшается. Видимые на дифрактограммах закономерности указывают на увеличение массовой доли наночастиц в облучаемых покрытиях, обусловленное появлением в электролите продуктов радиолитического распада, участвующих в процессах восстановления на катоде и интенсифицирующих диффузионные процессы, что еще раз подтверждает результаты исследования кинетики электроосаждения и элементного состава покрытий Ni/Au.

Обнаруженные закономерности изменения в структуре композиционного покрытия Ni/Au при воздействии рентгеновским и УФ-излучением указывают на осаждение КЭП с модифицированными свойствами. Поэтому, представляло интерес измерить микротвердость и адгезию исследуемых КЭП. Результаты измерения микротвердости Ni/Au покрытий, полученных при различных плотностях тока, облученных в процессе электроосаждения рентгеновским и УФ-излучением, приведены на рис. 4.

На представленных зависимостях микротвердости от плотности тока осаждения контрольных КЭП Ni/Au покрытий и покрытий, полученных при воздействии рентгеновским и УФ-излучением, видно, что микротвердость всех исследуемых покрытий с ростом плотности тока осаждения увеличивается, что связано с формированием мелкозернистых покрытий вследствие повышенной скорости электрокристаллизации под облучением. Измерение адгезии КЭП Ni/Au методом царапания показало, что включение наночастиц в никелевую матрицу в указанных ранее количе-

ствах не ухудшает прочность сцепления с низкоуглеродистой сталью, и по четырехбалльной шкале (в соответствии с ГОСТ 9.302) адгезия равна единице для КЭП, осажденных при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> и 2 для КЭП, осажденных при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> соответственно. Адгезия всех КЭП, облучаемых в процессе осаждения рентгеновским и УФ-излучением, равна единице.

Анализ результатов, полученных для покрытий, осажденных в условиях облучения указывает, что воздействие рентгеновским излучением (0.07 нм) и УФ-излучением (207 нм) на электролит в процессе электроосаждения КЭП Ni/Au приводит к формированию покрытий с повышенной твердостью в сравнении с необлучаемыми образцами. Так, в частности, у КЭП Ni/Au, электроосажденных при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> при воздействии рентгеновским излучением, микротвердость равна 320 МПа, при воздействии УФ-излучением – 270 МПа, у контрольных – 250 МПа. Увеличение микротвердости покрытий обусловлено изменениями в их структуре, которые, в свою очередь зависят от условий кристаллизации и количества наночастиц в покрытии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований было установлено, что действие рентгеновским и УФ-излучением в процессе электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля приводит к возрастанию скорости наращивания покрытий (массового прироста на единицу площади) за счет увеличения потоков диффундирующих ионов восстанавливаемых металлов к катоду, а также способствует формированию сплошных компактных покрытий. Показано, что скорость осаждения вещества на катоде зависит от длины волны действующего в процессе осаждения излучения, энергетическое воздействие которого определяет степень радиолитического воздействия водных растворов и соответствующую интенсивность радиационно-химических реакций, обуславливающих структуру и свойства композиционных покрытий.

Исследования морфологии поверхности, элементного и фазового состава композиционных покрытий Ni/Au показали, что действие рентгеновского и ультрафиолетового излучения в процессе осаждения покрытий способствует включению наночастиц золота в никелевую матрицу, а также приводит к формированию композиционных покрытий Ni/Au с модифицированными свойствами.

Обнаружено, что микротвердость и адгезия облучаемых в процессе осаждения Ni/Au покрытий выше, чем у необлученных контрольных образцов. В частности, у композиционного покрытия Ni/Au, электроосажденных при плотности

тока 3 А/дм<sup>2</sup> при воздействии рентгеновским излучением микротвердость равна 320 МПа, при воздействии УФ-излучением – 270 МПа, у контрольных – 250 МПа. Установлены зависимости микротвердости от плотности тока осаждения композиционных покрытий Ni/Au, полученных при рентгеновском и УФ-излучении, показывающие увеличение микротвердости покрытий с увеличением плотности тока осаждения.

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vidrine A.B., Podlaha E.J. // J. Appl. Electrochemistry. 2001. V 31. P. 461.
2. Siya Huang, Yawei Hu, Wei Pan // Surface & Coatings Technology. 2011. V. 205. № 13–14. P. 3872.
3. Кубрак П.Б., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Чаевский В.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 2. С. 43.
4. Sadeghi Amir, Khosroshahi R.A., Sadeghian Z. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 2. P. 90.
5. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. // Surface and Coatings Technology. 2006. 201. P. 371. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>
6. Ануфрик С.С., Валько Н.Г., Евстигнеева В.П., Анучин С.Н. Влияние ионизирующего излучения на степень кристалличности композиционных Ni/Ag покрытий: Оптика и спектроскопия конденсированных сред, материалы XXVI Междунар. науч. конф. / Ред. Исаев В.А. и др. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. с. 120.
7. Poliak N.I., Anishchik V.M., Valko N.G. // Acta Physica Polonica. 2014. V. 125. № 6. P. 1415. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.1415>
8. Valko N., Kasperovich A., Koltunowicz T. // Functional Materials Letters. 2018. V. 11. № 2. P. 1850044. <https://doi.org/10.1142/S1793604718500443>
9. Анищик В.М., Валько Н.Г., Война В.В., Воронцов А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 2. С. 66.
10. Анищик В.М., Валько Н.Г., Мороз Н.И., Воронцов А.С., Война В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 84.
11. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газов и жидкостей. Минск: Наука, 1986. 440 с.
12. Сараев В.В. Практикум по радиационной химии. М.: Моск. ун-т, 1982. 216 с.
13. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Методы контроля. ГОСТ 9.302-88.
14. Müller T., Grimwood J., Bachmaier A., Pippan R. // Metals 2018. V. 8. P. 363. <https://doi.org/10.3390/met8050363>
15. Рахмьянов Х.М., Янпольский В.В., Кадырбаев Р.М. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2015. Т. 3. № 68. С. 16. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2015-3-16-22>

16. Trong D.N., Long V.C., Talu S. // J. Composites science. 2021. V. 5. № 1. P. 18.  
<https://doi.org/10.3390/jcs5010018>
17. Балькова Т.И., Прохорова А.И. // Электromеталлургия. 2020. № 10. С. 26.  
<https://doi.org/10.31044/1684-5781-2020-0-10-26-34>
18. Бородин И., Шатов Ю., Ширяев В., Шеренкова И. // Наноиндустрия. 2011. Т. 2. № 26. С. 40.
19. Lavysh D.V., Val'ko N.G., Anishchik V.M., Korennoi R.R., Šebok M. // J. Eng Phys. Thermophy. 2021. V. 94. № 3. P. 633.  
<https://doi.org/10.1007/s10891-021-02338-1>

## Study of the Structure and Properties of Ni/Au Composite Coatings Formed in the Field of X-Rays and Ultraviolet Radiation

N. G. Valko<sup>1, \*</sup>, V. M. Anishchik<sup>2</sup>, M. Šebok<sup>3</sup>, V. P. Evstigneeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grodno State University Yanka Kupala, Grodno, 230023 Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

<sup>3</sup>Zilina University, Zilina, 01026 Slovakia

\*e-mail: n.valko@grsu.by

The effect of X-ray (0.07 nm) and ultraviolet (207 nm) radiation on the rate of electrodeposition, structure and properties of composite coatings based on nickel with gold nanoparticles has been investigated. In the course of research, it was found that irradiation of the electrolyte by X-ray and ultraviolet radiation in the process of the electrodeposition of composite coatings Ni/Au leads to an increase in the mass gain per unit area and to the formation of compact coatings due to radiolysis in aqueous electrolytes, intensifying diffusion processes. It is shown that the rate of deposition of coatings depends on the wavelength and the energy of radiation effecting during the deposition. This fact determines the degree of radiolysis of aqueous solutions and corresponds intensity of radiation-chemical reactions determining the structure and properties of composite coatings. Studies of the surface morphology, elemental and phase composition of Ni/Au composite coatings showed that the effect of X-ray and ultraviolet radiation during the deposition of coatings promotes to the inclusion of gold nanoparticles in the nickel matrix and promotes to the formation of Ni/Au composite coatings with modified properties. It is found that the coatings formed under the effect of irradiation have an increased microhardness and adhesion.

**Keywords:** composite coating, nanoparticles, electrodeposition, ultraviolet radiation, X-ray radiation, microhardness, morphology, mass growth, adhesion.