

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование/департамент/центр)

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки/ специальности)

Современные материалы и технологии их производства

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему «Влияние модифицирования электролита на электроосаждение  
никелевых покрытий»

Обучающийся

А.А. Козырь

(Инициалы Фамилия)

(Личная подпись)

Руководитель

д. ф.-м. н., доцент Н.Н. Грызунова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

## Аннотация

Объем бакалаврской работы 56 страниц, 19 рисунков, 4 таблицы, 42 источника.

Бакалаврская работа посвящена исследованию никелевых покрытий, полученных электроосаждением из сернокислого электролита с введением в электролит добавок в виде суспензии углеродных нанотрубок на основе активированного технического наноструктурированного углерода, пластификатора и обессоленной воды, произведенной ООО «Передовые исследования и технологии» Беларусь, Минск.

Целью работы является: выявить влияние вводимой в электролит добавки на особенности электроосаждения и механические свойства никелевых покрытий (микротвердость, износостойкость, адгезионную прочность).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ научных работ по данной теме, сформулировать актуальность, цель и задачи работы,
- изучить методику приготовления электролита никелирования, подготовки образцов для электроосаждения покрытий и освоить методику нанесения никеля из растворов электролита методом электролиза,
- отработать оптимальные технологические режимы электроосаждения покрытий из электролитов с модификатором и без него и получить образцы в количестве необходимом для проведения исследований свойств покрытий,
- исследовать морфологию поверхности никелевых покрытий,
- исследовать образцы на износ, сравнить адгезию и микротвердость,
- сформулировать выводы.

Объектом исследования в данной работе является никелевое покрытие, а к предметам исследования можно отнести процесс электроосаждения никеля из модифицированного электролита, трибологические исследования и микротвердость покрытий.

Работа отражает результаты исследований никелевых покрытий, с целью выявления влияния модифицирования электролита суспензией углеродных нанотрубок на электроосаждение никеля, его морфологию и механические свойства.

Областью применения результатов проведенных исследований является использование добавки в электролит суспензии углеродных нанотрубок в малых концентрациях при электроосаждении при комнатной температуре для уменьшения размеров кристаллов в покрытии, увеличения микротвердости покрытия и улучшения показателей износостойкости.

Актуальность данной выпускной квалификационной работы заключается в том, что стремительно растет потребность в материалах и покрытиях с программируемыми свойствами и улучшенными характеристиками, которые можно получать экономически выгодными производственными технологиями. Поэтому в последнее время стали набирать популярность методы нанесения покрытий из модифицированных электролитов, например, углеродными нанотрубками (УНТ). Однако большинство научных разработок связано с получением из модифицированных УНТ электролитов покрытий в матрицу которых в процессе электроосаждения были внедрены УНТ. Отличительная особенность данной работы заключается в поиске технологических режимов и получении никелевых покрытий с улучшенными механическими характеристиками из модифицированного УНТ электролита без внедрения частиц в матрицу покрытия. Еще один факт в пользу актуальности работы заключается в том, что модифицирование электролита производится малой концентрацией порошка УНТ и при комнатной температуре, что имеет уже экономические обоснования для проведения исследований.

## **Abstract**

The title of the graduation work is "The effect of electrolyte modification on the electrodeposition of nickel coatings".

The senior paper consists of an explanatory note on 56 pages, including 19 figures, 4 tables, a list of 42 references, including 12 sources in a foreign language.

The key issue of the thesis is to obtain the value of the minimum concentration of a suspension of carbon nanotube powder for insertion into the electrolyte of electrodeposition of nickel coatings, providing maximum values of microhardness and wear resistance and reducing the grain size of the coating crystals.

The field of application of the results of the conducted research is the use of an additive to the electrolyte of a suspension of carbon nanotubes in low concentrations during electrodeposition at room temperature to reduce the size of crystals in the coating, increase the microhardness of the coating and improve wear resistance.

The purpose of the work is to identify the effect of the additive introduced into the electrolyte on the features of electrodeposition and mechanical properties of nickel coatings (microhardness, wear resistance, adhesive strength).

The object of the senior thesis is a nickel coating.

The subject of the senior thesis is the process of electrodeposition of nickel from an electrolyte modified with carbon nanotube powder, tribological studies and microhardness of the coatings.

The graduation work may be divided into several logically connected, parts which are a review of the scientific literature on the topic of the senior thesis, methods for obtaining and researching nickel coatings and the study of nickel coatings obtained from a modified electrolyte.

In the first section of the graduation work, we analyze and review research articles on the topic of the work.

In the second section, we study the methods of obtaining nickel coatings, methods for preparing electrolyte and samples for research, and methods for

studying coatings. This section also provides an overview of the equipment selected for research, with brief technical characteristics.

In the third section of the graduation work, we obtain nickel coatings from a simple and modified electrolyte, investigate the structure of the coating, determine microhardness values and conduct tribological studies obtained from an electrolyte modified with a suspension of carbon nanotube powder.

The results of the research show that the addition of a single-component electrolyte from a suspension of carbon nanotube powder, even in small concentrations, had a positive effect on the structure of the nickel coating and improved the mechanical properties.

## Содержание

Введение .....	7
1 Обзор научной литературы по теме работы .....	9
1.1 Электроосаждение никелевых покрытий.....	9
1.2 Применение углеродных наноматериалов при осаждении металлических покрытий.....	15
2 Методы получения и исследования никелевых покрытий .....	21
2.1 Метод электроосаждения никелевых покрытий.....	21
2.2 Металлографические исследования покрытий.....	25
2.3 Определение микротвердости покрытий .....	29
2.4 Трибометрические исследования покрытий.....	30
2.5 Определение адгезионной прочности покрытий с основой.....	33
3 Получение и исследования никелевых покрытий, полученных из модифицированного электролита .....	36
3.1 Микроскопические исследования электроосажденных никелевых покрытий.....	36
3.2 Электроосаждение и исследование толстослойных покрытий.....	38
3.3 Определение микротвердости покрытий .....	46
Заключение .....	51
Список используемой литературы и используемых источников .....	53

## Введение

Развитие современных технологий, внедряемых в производства различных отраслей промышленности, повышает требования к осаждаемым металлическим покрытиям. В настоящее время существует необходимость в покрытиях обладающих высокой электропроводностью, магнитными характеристиками, улучшенными каталитическими и механическими свойствами.

Широкое применение в гальванотехнике находят процессы осаждения на поверхность детали покрытия на никелевой основе (никелирование). Никелирование осуществляют в основном по двум технологиям: химическое и электролитическое (гальваническое). Электролитическое никелирование является широко применяемым методом нанесения покрытий на основу разной природы. Благодаря появляющейся защитной оксидной пленке на поверхности никеля, он защищает детали от возникновения коррозии на открытом воздухе, в воде, в растворах солей и щелочей, в растворах органических кислот. Никелем покрывают изделия не только из стали, цветных металлов, сплавов для защиты от коррозии, декоративной отделки поверхности, повышения износостойкости и прочности, но и различные детали из полимеров.

В связи с этим особую значимость приобретает возможность прогнозированного ведения процесса электролиза и получение покрытий с заданным комплексом свойств. Подход к решению этой проблемы базируется на знании природы адсорбции и восстановления на электроде частиц, а также на выяснении характера влияния состава электролита на параметры электрохимического процесса и структуру получаемого покрытия. Введение добавок в электролиты позволяет формировать качественные покрытия с заданными характеристиками без существенного снижения скорости электродного процесса. Поэтому тема выпускной квалификационной работы

«Влияние модифицирования электролита на электроосаждение никелевых покрытий» является актуальной.

В связи с этим целью работы является: выявить влияние вводимой в электролит добавки на особенности электроосаждения и механические свойства никелевых покрытий (микротвердость, износостойкость, адгезионную прочность).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ научных работ по данной теме, сформулировать актуальность, цель и задачи работы,
- изучить методику приготовления электролита никелирования, подготовки образцов для электроосаждения покрытий и освоить методику нанесения никеля из растворов электролита методом электролиза,
- отработать оптимальные технологические режимы электроосаждения покрытий из электролитов с модификатором и без него и получить образцы в количестве необходимом для проведения исследований свойств покрытий,
- исследовать морфологию поверхности никелевых покрытий,
- исследовать образцы на износ, сравнить адгезию и микротвердость,
- сформулировать выводы.

Объектом исследования в данной работе является никелевое покрытие, а к предметам исследования можно отнести процесс электроосаждения никеля из модифицированного электролита, трибологические исследования и микротвердость покрытий.



# 1 Обзор научной литературы по теме работы

## 1.1 Электроосаждение никелевых покрытий

Разработка электролитических металлических покрытий с улучшенными функциональными свойствами является одним из актуальных направлений исследований в области гальванических технологий. Промышленности требуются коррозионно- и износостойкие, малопористые и высокотвердые металлические покрытия, например, на основе никеля. Никелевые гальванические покрытия достаточно широко используются в различных отраслях промышленности. Это объясняется их физико-механическими и химическими свойствами. Покрытия никелем используются при получении функциональных покрытий, а также, как однослойных, так и многослойных защитных покрытий. При толщине никелевого покрытия 0,125 мм основной металл детали уже предохраняется от воздействия промышленных газов и растворов [28]. При менее агрессивной среде достаточен слой толщиной 0,05...0,1 мм. В качестве многослойных покрытий слой никеля располагается на слое меди, а на никелевый слой наносится, например, хром или слои палладия, золота, сплавы олово-свинец или олово-висмут и др. Такие покрытия применяются при изготовлении микросхем с небольшим количеством выводов или при производстве выводов кабелей и т.д. [3,26].

В работах [1,25] исследованы состав, структура покрытия и процесса осаждения «черного никеля». Показано, что роданид аммония, внесенный в электролит, обеспечивает уменьшение зерна и увеличение концентрации никеля в покрытии [25]. А в случае применения ступенчатого режима осаждения вместо стационарного увеличиваются стойкость к истиранию покрытия и защитные свойства без применения термической обработки, а также улучшается прочность сцепления покрытия и подложки.

Получение композиционных покрытий из металлической матрицы и дисперсной фазы, имеющую различную природу, является относительно новым направлением в гальванотехнике. В качестве дисперсной фазы для совместного осаждения на подложке в электролит вводят микрочастицы карбидов, оксидов, нитридов, полимеров, что позволяет регулировать свойства и структуру покрытий, и наделять покрытие новыми характеристиками. В некоторых случаях применение композиционных покрытий позволяет снизить расход дорогостоящих цветных металлов, что ведет к удешевлению покрытия. Так в работе [9] проведен анализ научных статей, а в работе [17] проведено исследование модифицирования электролита оксидами металлов, нитридами, карбидами и его влияние на свойства никелевые композиционные покрытия. Получено, что покрытия, осажденные из модифицированных электролитов, приобретали повышенную твердость, износостойкость, коррозионную стойкость. Некоторые сочетания композитных покрытий, например, никель с оксидом алюминия, никель с оксидом кремния, никель с карбидом титана, предназначены для замены хрома, так как электролиты хромирования токсичны, требуют высоких температур и обладают низкой рассеивающей способностью. При вводе порошков оксида алюминия в электролит снижается скорость образования коррозии, снижается пористость покрытия, оксид кремния также влияет на пористость осаждаемого слоя, оксид ниобия даже при незначительных концентрациях значительно увеличивает микротвердость (до 8 ГПа), карбид титана увеличивает микротвердость, повышает допустимую плотность тока, смещая потенциал выделения никеля в положительную сторону, что увеличивает производительность самого электролита, карбонитрид хрома может использоваться с целью увеличения износостойкости и придания покрытию антифрикционных качеств, фторопласты положительно влияют на износостойкость покрытий [17]. Ввод в раствор электролита в качестве металлической дисперсной фазы порошков никеля приводит к увеличению коррозионной стойкости и жаропрочности, добавление оксидов никеля

увеличивает износостойкость, а порошки карбидов никеля увеличивают микротвердость, коррозионную стойкость и износостойкость [9].

Никелевые покрытия, полученные методом электроосаждения, содержащие в своем составе атомы бора, имеют защитные свойства и износостойкость, как и у хромовых покрытий, а электролиты никелирования обладают большей рассеивающей способностью, по сравнению с электролитами хромирования, кроме того электролитам для осаждения хрома характерны низкие показатели выхода по току, что приводит к высоким затратам электроэнергии. Также электролиты хромирования очень токсичны. В следствии чего, никелевые покрытия успешно заменяют хромовые в большинстве отраслей промышленности. В работе [14] группа ученых исследовала влияние добавок для корректирования электролитов на вид, структуру покрытий системы никель-бор, на изменение показателей микротвердости, а также разработали технологию корректирования отработанного электролита с целью увеличения его производительности. Исследования показали, что органические соединения серы двухвалентной, некоторые химические соединения с железом, свинцом, кадмием, неорганические соли и оксиды, вводимые как стабилизирующие добавки в электролит, обеспечивают высокий выход по току и повышают коэффициент использования восстановителя. Этилендиамин, как комплексообразующая добавка, с увеличением концентрации в растворе электролита влияет на сокращение скорости осаждения покрытия. При совместном использовании этилендиамина и сегнетовой соли наблюдается максимальный выход металла по току. А регулирования концентрации гидроксида натрия и этилендиамина в электролите позволяет регулировать толщину наносимого покрытия и выход никеля по току. Соли органических кислот использовались для поддержания показателей pH в необходимых пределах.

В работе [24] метод электрохимического осаждения использовался для получения покрытия на основе никеля с высокими показателями микротвердости и износостойкости за счет введения и изменения содержания в

нем фосфора и серы. В работе [20] исследовалась зависимость неравномерности и микротвердости никелевого гальванического покрытия от параметров реверсивного тока.

В работе [42] изучено влияние борной кислоты и ее концентрации на процесс осаждения никеля, на структуру покрытия и его свойства. В результате проведенных экспериментов получили уменьшение среднего размера зерна, уменьшилось среднее остаточное напряжение, с увеличением концентрации борной кислоты увеличивались показатели микротвердости, улучшались коррозионная защищенность и износостойкость.

Исследования в работе [29] показали, что введение в состав электролита лимонной кислоты вместо борной улучшает качество покрытия, увеличивает скорость осаждения никеля и предельные значения плотности тока, повышают выход по току.

С целью улучшения характеристик осаждения и качества никелевого покрытия в работе [30] предложили заменить в качестве буферной добавки борную кислоту на молочную кислоту с добавлением водного раствора аммиака. Достигли более стабильного значения рН в прикатодном слое и в объеме всего электролита.

Авторы [3,4] статей изучали влияние блескообразующей добавки на микротвердость и внутренние напряжения электролитических никелевых покрытий. Блескообразующая добавка вводилась в электролит для электроосаждения блестящих никелевых покрытий, применяемых в качестве подслоя, при изготовлении заготовок интегральных микросхем и выводов кабелей.

В научном исследовании [4] введение в раствор электролита блескообразующей добавки Б19 позволило получить покрытие с высокими показателями пластичности и уменьшить внутренние напряжения, а в сочетании с янтарной кислотой увеличить и скорость образования осадка. Также ввод данной добавки позволяет отказаться от процесса перемешивания электролита.

В научно-исследовательских работах зарубежных ученых [35,38,41] изучено влияние сахарина, как блескообразующей добавки, на процесс осаждения никеля и на его свойства. В работе [38] совместно с сахарином добавляли хлориды четвертичного аммония и выявили улучшение показателей выхода по току, катодной поляризации, улучшение пропускной способности ванны. А в работе [35] исследовано, что введение в качестве добавки сахарина и три-натрий-цитрина изменяет структуру никелевых пленок, полученных из сульфатных растворов, уменьшая размер зерна. В исследовании [41] при увеличении концентрации сахарина значительно уменьшили размер зерна, увеличили микротвердость, и получили зеркальную поверхность с тонкой структурой. Также в работе [41] провели исследование по влиянию органической добавки полиэтилен-гликоль (PEG) на электроосажденное покрытие, выявили, что ввод PEG в электролит приводит к уменьшению размера зерна, в следствии чего увеличивается и твердость покрытия.

Для уменьшения вреда, наносимого экологии, процессами электроосаждения была исследована в работе [7] возможность использовать электролиты-коллоиды, при использовании которых нет необходимости в периодическом перемешивании, а включение дисперсной фазы в покрытие без затрат тока приводит показатель выхода по току к максимальным значениям. Было отмечено влияние на равномерность осаждаемого слоя таких фактором, как: размеры и формы ванн, анодов и катодов, а также их расположение относительно как друг друга так и поверхностей ванны, значений выхода по току, электропроводимость электролита, от плотности тока, состава и температуры электролита. Разработанный электролит позволяет наносить равномерный слой на поверхности деталей, имеющих сложную конфигурацию. А при вводе в раствор электролита экологически безопасную добавку, являющуюся продуктом переработки органического сырья, повысилась и рассеивающая способность электролита.

В связи с тем, что электролиты никелирования содержат несколько компонентов, возникла необходимость в использовании надежных аналитических методов для определения и контроля состава электролита. В научно-исследовательской работе [12] показано, что методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индивидуально связанной плазмой, примененные для высокоточного определения содержания примесных и легирующих компонентов электролита различной концентрации и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, для проведения анализа с высоким разрешением и чувствительностью качества и количества сложных смесей из неорганических соединений существенно сократили время получения и обработки информации по составу электролита и снизили трудоемкость анализа по сравнению с моноэлементными методами.

В работе [2] проведено исследование с целью определения буферных свойств растворов методом потенциометрического титрования с помощью универсального ионометра со стеклянным индикатором. Показано, что применение ацетатных буферных добавок позволяет проводить процесс осаждения при комнатной температуре, снизить вдвое концентрацию солей никеля в электролите. Что в свою очередь ведет к снижению энергетических затрат на проведение гальванического процесса и снижает нагрузку на очистные системы и на систему восстановления электролита.

Группой ученых под руководством Наркевича Е.Н. была получена зависимость внутренних напряжений слоев никеля от условий процесса [23]. По результатам исследования внутренних напряжений во время осаждения методом «гибкого катода» с использованием цифрового оптического микроскопа показано, что внутренние напряжения покрытий увеличиваются при увеличении рН электролита, уменьшении температуры и плотности тока.

Адгезия – важнейшая характеристика любого покрытия, выражается в виде вздутий и отслоений покрытия от подложки. В работе [19] проведено исследование влияния абразивной обдувки при пробоподготовке поверхности изделия перед электроосаждением никелем, применяемой на современных

предприятиях. И было выявлено, что низкий уровень адгезии может быть вызван наводороживанием и наличием перенапряжения водорода в местах присутствия загрязнений на поверхностях изделия корундом при предварительной обработке и существующие технологии промывки изделий не гарантируют полного удаления микрочастиц с поверхности образца.

Исследование влияния размера зерна медной подложки на структуру и коррозионную стойкость электроосажденных никелевых покрытий проводилось в работе [37]. При размере зерна подложки 25 мкм нанесенный никелевый слой имел в три раза выше коррозионную стойкость по сравнению с медной подложкой, имеющей размер зерна 12 мкм. Также выявлено, что нанесение на поверхность подложки слоя стеариновой кислоты резко повышает показатели коррозионной стойкости на всех образцах с разными размерами зерен меди.

## **1.2 Применение углеродных наноматериалов при осаждении металлических покрытий**

На сегодняшний день, отечественными и зарубежными учеными создан большой задел в получении и исследовании свойств металлических электроосажденных покрытий, полученных с введением в электролит добавок в виде различных нанопорошков. Ученые отмечают тенденцию улучшения при этом качественных показателей покрытий. В пользу выбора порошков из углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве добавки в электролит говорит тот факт, что в отличие от других наночастиц - ультрадисперсных алмазов (УДА) и различных оксидов, для достижения положительного эффекта требуются в десятки раз меньшие концентрации добавок.

В работе [8] проведены исследования по влиянию вводимых УНТ на процесс осаждения и на свойства и качество покрытия. Выявили, что даже малые концентрации УНТ, используемые в качестве дисперсной фазы,

улучшают адгезию покрытия к подложке, увеличивают микротвердость покрытия и рассеивающую способность электролита.

В исследовании, проведенное в работе [10], для улучшения физико-химических свойств в качестве, вводимых в электролит, нанокремниевых добавок рассматривались очищенные нанокремнизы детонационного синтеза (ДНА-ТАН) и неочищенная алмазная шихта (АШ). Выявлено, что в отличие от органических блескообразующих добавок данные добавки экологичнее, легко регенерируются и поддаются анализу. Также были получены данные о влиянии нанокремниевых добавок на процесс электроосаждения и на свойства полученных покрытий. АШ и ДНА-ТАН улучшают рассеивающую способность электролита, на выход по току практически не оказывают влияния, но АШ незначительно снижает его, что улучшает распределение металла по поверхности подложки. Методом растровой микроскопии выявили, что ввод в электролит нанодобавок приводит к уменьшению размера зерна покрытия, получаемая поверхность более однородна и менее пористая. С увеличением концентрации АШ в растворе электролита увеличивается микротвердость. Износостойкость увеличивается многократно, при АШ в 15 раз, при ДНА-ТАН в 8 раз.

В обзорной статье [33] о композитных никелевых покрытиях с содержанием графена, УНТ, нанокремнизов представлено краткое описание аллотропов углерода и их применении, а также проведен анализ исследовательских работ по рассмотрению механических свойств, коррозионной стойкости, износостойкости композитных покрытий, рассмотрены перспективы развития. Получены сведения, что изменение микроструктуры и состава осаждаемого слоя приводит к увеличению твердости покрытия, также что повышение твердости и износостойкости можно регулировать вводом в состав порошков бора. Коррозионную стойкость и трибомеханические характеристики улучшают введением нанопорошка оксида хрома в сплав никель-молибден для увеличения срока службы мягких сталей. В некоторых статья обзора исследовано влияние ввода



в состав матрицы композитного покрытия твердых частиц карбидов и алмазов, а также керамических включений, что приводит к улучшению механических свойств покрытий. В работе приведены примеры использования углеродных наноматериалов, так благодаря высокой площади поверхности и хорошей проводимости графен может быть использован в качестве датчиков в медицине для снятия показаний работы сердца, датчиков воды, газа, ацетона, метанола, тензодатчиков, в транзисторах, из-за уникальной емкости и обратимого характера возможно применение в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах; УНТ – в качестве топливных элементов катализаторов, хранилищ водорода, при производстве турбин, наличие таких качеств как высокая механическая прочность, малые размеры, гибкость и проводимость позволяет использовать УНТ в медицине в качестве нанозондов и датчиков для доставки лекарств; покрытия с наноалмазами применяют при производстве режущего инструмента, конденсаторов, в мощных ИК-лазерах, в инфракрасных датчиках.

Однако существуют проблемы введения в электролит порошков из углеродных нанотрубок. Эти проблемы в первую очередь связаны с размерными эффектами, возникающими между УНТ, приводящими к образованию объединений УНТ, которые не приводят к достижению желаемых результатов. Поэтому существуют проблемы равномерного распределения УНТ по объему электролита и необходимость разрушения микронных образований на отдельные УНТ. Второй проблемой использования углеродных нанотрубок является инертность поверхности углеродных материалов к химическим реагентам. Еще одной проблемой является высокая степень диспергирования при вводе УНТ.

Так в работах [15,16] найдены режимы ультразвуковой обработки электролитов, позволяющие измельчать УНТ, при уменьшении степени неоднородности распределения твердой фазы УНТ по объему электролита.

В работе [5] были изучены некоторые методы устранения недостатков использования УНТ. Так использование ультразвукового диспергирования и

химического модифицирования, являющиеся одними из самых распространенных методов, требует использование сильных окислителей и повышенных температур, что отрицательно сказывается на качество наносимых слоев. Облучение и плазменная обработка углеродных материалов требуют больших затрат электроэнергии. Термический отжиг на воздухе требует последующей обработки соляной кислотой. В данной работе провели исследование модифицирования поверхности УНТ с помощью пероксида водорода с целью создания более мягких условий обработки поверхности нанотрубок азотной и серной кислотами.

Сравнительный анализ использования не модифицированных УНТ и нанотрубок, прошедших обработку поверхности растворами азотной и серной кислот представили в работе [34] и обозначили проблему возникновения агломераций не обработанных УНТ. Получили, что введение УНТ в электролит осаждения никеля оказывает влияние на микроструктуру покрытия и его физические свойства. Никелевое покрытие модифицированное УНТ обладает повышенной износостойкостью, по сравнению с покрытием из чистого никеля.

В некоторых работах предлагается предварительно вводить УНТ в специальные растворы, препятствующие взаимодействию между собой УНТ, а затем эти растворы в виде суспензии вводить в электролит. Но большие концентрации суспензий в электролите также приводят к коагуляции частиц порошка УНТ, в следствии чего суспензии вводят в раствор малыми дозами и для равномерного распределения углеродных наночастиц перед каждым их вводом электролит перемешивают.

В работе [36] рассмотрены композитные покрытия на основе никеля и меди с включением в структуру матрицы УНТ, полученные электроосаждением при стандартных режимах процесса, но с уделением особого внимания дисперсии нанотрубок. Полученные покрытия обладали повышенными прочностными характеристиками, хорошей адгезией со стальной подложкой. Добились уменьшения размера зерна, в следствии чего

увеличился и срок службы покрытия, что было доказано исследованием износостойкости методом «штифт-диск».

Литературный анализ исследований, в которых использовались композитные материалы на основе никеля с введением в структуру наночастиц для улучшения стойкости к износу и трению приведен в научной статье [39]. В ходе экспериментов было исследовано наличие самосмазывающих свойств покрытий, модифицированных углеродными наноматериалами, как фактор повышающий стойкость к трению и износу. Выявлено влияние параметров процесса осаждения на свойства и качества покрытий.

#### Вывод по разделу

Из анализа научно-исследовательских работ и обзорных статей российских и зарубежных ученых следует, что никелевые покрытия наносят для придания коррозионной стойкости покрытия и придания привлекательного внешнего вида. Никелевые покрытия подразделяются: на матовые, полублестящие и блестящие, также бывают однослойные покрытия и многослойные. Основным методом нанесения никелевых покрытий является электроосаждение за счет технологических возможностей метода при относительной простоте влияния на структуру и свойства покрытий. При осаждении используют электролиты, такие как сульфатные, хлоридные, сульфаматные, борфторидный и другие, но наиболее применяемым является сульфатный электролит, основным компонентом которого служит сульфат никеля, введением борной кислоты регулируют рН электролита, а хлорид никеля используется для депассивации анода. С целью снижения пористости и экономии никеля осаждение чаще происходит на медную подложку.

На свойства никелевых покрытий оказывают влияние большое число факторов, это и параметры осаждения, такие как температура, рН и состав электролита, и добавки, вводимые в электролит в качестве модификаторов.

Потребность в материалах, обладающих уникальными свойствами, объясняет повышенный интерес к углеродным наноматериалам, в частности

углеродным нанотрубкам. УНТ при вводе в электролит улучшают свойства покрытия, даже без внедрения в его структуру и параметры осаждения. Но при использовании УНТ столкнулись с рядом проблем, основной из которых является агломераты УНТ, что негативно сказывается на механических и физических свойствах покрытий. Разрушения агломератов достигают за счет перемешивания электролита, ультразвукового напыления металлом поверхности УНТ, использования готовых суспензий с УНТ.

В научных работах применяется большое количество методов исследования покрытий, таких как метод определения микротвердости, измерения внутренних напряжений, испытания покрытий на адгезионную прочность, на износостойкость, жаростойкость, на коррозионную стойкость и другие.

## **2 Методы получения и исследования никелевых покрытий**

### **2.1 Метод электроосаждения никелевых покрытий**

В рамках выполнения выпускной квалификационной работы методом получения никелевых покрытий был выбран метод электроосаждения на медную подложку. Данный метод является популярным методом получения металлических покрытий. Популярность электролитического осаждения покрытий обуславливается простотой использования, экономической выгодой, способностью программирования результата на выходе.

Суть метода заключается в получении осадка металлических частиц в виде покрытий либо кристаллов на токопроводящей поверхности, под действием электрического тока. При никелировании анодом служит стержень (пластина) из чистого никеля, катодом – материал, на поверхность которого будет осаждаться покрытие. Ионы металла под действием электрического поля начинают направленно перемещаться от анода к катоду, на поверхности раздела «электролит-катод» которого протекает реакции восстановления и окисления.

Электроосаждение никелевых покрытий в данной работе осуществлялось с использованием автоматизированной установки, состоящей электрохимической ячейки, потенциостата-гальваностата Р-50 фирмы Elins подключенному к компьютеру со специальным программным обеспечением.

Методика электроосаждения включает: подготовку электродов, электролита и непосредственно сам процесс электроосаждения.

В качестве анода применялась пластина из 99,9 % никеля. Подготовка анода к осаждению заключается в предварительной очистке от окислов, механических и жировых загрязнений с применением следующих операций: пластина помещается в раствор азотной кислоты на 5-7 секунд, после чего промывается дистиллированной водой и высушивается.

В настоящей работе использовался электролит на основе 7-водного сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4465-74 «Реактивы. Никель (II) серноокислый 7-водный. Технические условия»). Из расчета 3 моля соли на литр дистиллированной воды.

Состав электролита по ГОСТ 9.305-84 «Система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.», карта №35, электролит 1:

- никель серноокислый 80-320 г/дм<sup>3</sup>,
- натрий хлористый 7-20 г/дм<sup>3</sup>,
- кислота борная 25-40 г/дм<sup>3</sup>.

Режим осаждения по ГОСТ 9.305-84:

- температура 20-55 °С,
- плотность тока 0,5-3,5 А/дм<sup>2</sup>,
- скорость осаждения 0,1-0,4 мкм/мин.

Этапы приготовления электролита просты, но требуют внимательности и строгого соблюдения правил безопасности:

- необходимое количество воды нагревается до 50 °С,
- в нагретую воду постепенно добавляется необходимое количество соли никеля до полного растворения,
- далее постепенно вводятся другие компоненты в раствор,
- добавляется активированный уголь (примерно 20 таблеток/л электролита),
- затем охлаждается и отфильтровывается.

Для фильтрации электролита сначала используются фильтры Шотта, затем для более тонкой фильтрации обеззоленные фильтры (ТУ 2642-001-68085491-2011) фирмы ООО «МЕЛИОР XXI», масса золы одного фильтра не более 0,00152 г.

В процессе выполнения ВКР с целью отработки оптимальных параметров осаждения и определения опытным путем оптимальной

концентрации, вводимой в электролит суспензии УНТ, будет применяться режим осаждения для получения тонких до 10 мкм толщиной никелевых покрытий. Концентрация суспензии УНТ в составе электролита уменьшается с 10 до 1.25 мл/л.

Режим осаждения №1:

- плотность тока 1,5 А/дм<sup>2</sup>,
- температура 55 °С,
- время осаждения 1200 с.

Второй режим осаждения будет применен для получения толстослойных покрытий (30-40 мкм) и для изучения влияния суспензии УНТ на параметры электролиза и механические свойства покрытия.

Режим осаждения №2:

- плотность тока 0,5-0,75 А/дм<sup>2</sup>,
- температура 22,5 °С,
- время осаждения 2400-4200 с.

Оба режима отвечают требованиям ГОСТ 9.305-84 и параметры процесса осаждения находятся в диапазоне рекомендованных стандартом параметров режима осаждения.

В данной работе в качестве модифицирующей добавки использовалась суспензия из УНТ производства ООО «Передовые исследования и технологии» Беларусь, Минск. Добавка состоит из активированного технического наноструктурированного углерода, пластификатора и обессоленной воды.

На рисунке 1 микрофотография порошка из УНТ, представленная производителем.

Добавка вводится в ванну непосредственно перед началом процесса никелирования.

На рисунке 1(б) представлена медная пластина из меди марки М1 с размером (30 × 50) мм<sup>2</sup>, которая в данном исследовании выполняла роль катода. Химический состав меди определен ГОСТ 859-2001.

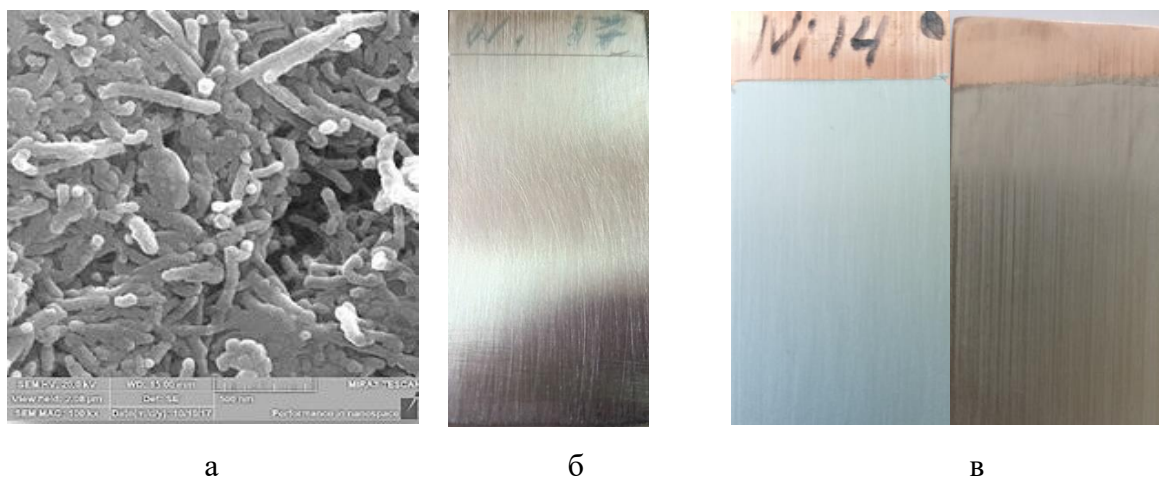


Рисунок 1 - Морфология порошка УНТ (а); медный катод-подложка до осаждения (б); медный катод с покрытием никеля после осаждения (в)

Катод-подложка предварительно подвергалась механической обработке на шлифовально-полировальном станке МР-2В фирмы Grinder Polisher настольного типа, представленного на рисунке 2 и предназначенного для мокрого шлифования и полирования металлографических образцов.

Станок МР-2В осуществляет весь процесс шлифования и полирования образцов, начиная от грубой до тонкой шлифовки и заканчивая окончательной полировкой образца.

Шлифовально-полировальный станок МР-2В прост и экономичен в эксплуатации. Образцы, подготовленные на станке МР-2В, будут соответствовать требованиям для наблюдения и измерения металлографической структуры образцов при их изучении под микроскопом.

Режимы работы станка: два диска Ø250 мм, регулируемая скорость шлифовки-полировки от 50 до 1000 об/мин и отображается на цифровом дисплее, реверс. Шлифовально-полировальный станок МР-2В оборудован системой подвода и отвода воды, которая позволяет защитить образец от перегрева и имеет питание от сети напряжением 220 В. Нагрузка на образец может регулировать от 0-40 Н, высота образца 20-40 мм.





а



б

Рисунок 2 – Шлифовально-полировальный станок МР-2В

После механической обработки катоды-подложки тщательно обезжиривались изопропиловым спиртом, затем промывались дистиллированной водой и высушивались.

На рисунке 1(в) представлена фотография образца с никелевым покрытием, полученным из электролита без модифицирующей добавки.

## 2.2 Металлографические исследования покрытий

Для изучения влияния модифицирующей добавки в электролит и режимов электроосаждения на морфологию, полученных покрытий применяли методы микроскопии (электронную сканирующую микроскопию и оптическую).

Суть микроскопических исследований заключается в исследовании поверхности и микроструктуры образцов при многократном увеличении, при помощи световых металлографических микроскопов. Микроанализ дает понимание о форме и размерах зерен, их объемном количестве и распределение, о наличии пустот и т.д.

Для получения микрофотографий морфологии, полученных покрытий, применялся металлографический микроскоп Zeiss Axiovert 40 MAT (Германия) с моторизованным столиком (рисунок 3(а)).



а



б



в

Рисунок 3 – Металлографический микроскоп Zeiss Axiovert 40 MAT (а); электронный микроскоп JEOL JCM-6000 (б); цифровой металлографический микроскоп Altami MET 3T (в)

Данный инвертированный микроскоп рекомендован для использования как в научно-исследовательских, так и в заводских лабораториях для выполнения рутинных работ в области материаловедения. Микроскоп обладает системой визуализации и фото документирования. Позволяет проводить исследования методами: светлое поле, темное поле, поляризация, флуоресценция, ДИК, С-ДИК. Кратность увеличения микроскопа находится в диапазоне от 50× до 1000×.

На рисунке 4 представлены микрофотографии морфологии поверхности никелевых покрытий, полученные с использованием металлографического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT.

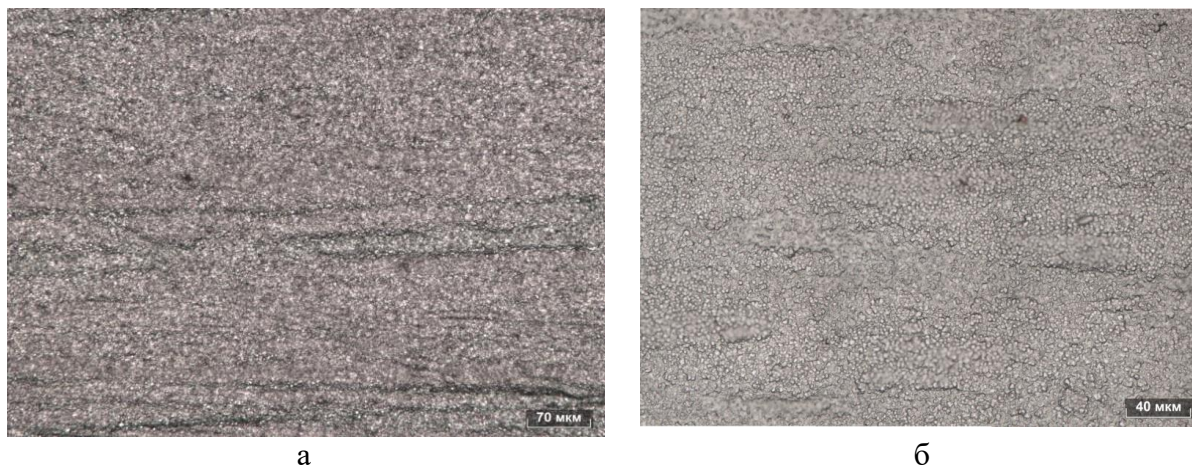


Рисунок 4 - Микрофотографии поверхности никелевого покрытия при увеличении: а) 200 кратное; б) 1000 кратное

Настольный сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6000 (рисунок 3(б)) формирует изображение за счет отраженных или сгенерированных поверхностью образца электронов. Применяется для исследования образцов с максимальным диаметром 70 мм и высотой 50 мм с субмикронным разрешением. Габаритные размеры микроскопа позволяют оборудовать данным микроскопом как малые, так и мобильные лаборатории.

Состоит из электронной колонны и камеры образца, закрытых снаружи пластиковым кожухом. Электронная колонна состоит: вольфрамовая электронная пушка, служит как источник электронов; конденсорная линза – формирует электронный пучок; апертура – отсекает электроны с сильно отклоняющей траекторией от оптической оси колонны; сканирующая линза – отклоняет электронный пучок во взаимно перпендикулярных плоскостях; объективная линза – сводит электронный пучок в точку на поверхности исследуемого образца; детектор вторичных электронов – улавливает вторичные электроны, преобразует в электронный сигнал и передает изображение на монитор компьютера. Камера образца оборудована детектором вторичных электронов и детектором отраженных электронов. При помощи детектора вторичных электронов определяют рельеф поверхности образца, а детектор отраженных электронов позволяет определить состав материала образца. Для более четкого представления о рельефе поверхности

образца, оборудуют микроскоп специальным столиком для поворота и вращения исследуемого объекта.

Краткая техническая характеристика [27]:

- увеличение до 60000 кратное,
- ускоряющее напряжение 5 кВ; 10 кВ; 15 кВ,
- режимы работы высокий и низкий вакуум,
- рабочее расстояние 19 мм,
- ручное управление по осям X и Y в диапазоне 35 мм.

Цифровой металлографический микроскоп Altami MET 3T (рисунок 3(в)) используется в научно-исследовательских лабораториях ВУЗов, промышленных предприятий для исследования микроструктуры металлов и сплавов в отраженном свете методом поляризации, при прямом освещении в светлом и темном поле. Цифровая камера позволяет получать высококачественные снимки, мгновенно выводить их на монитор компьютера, а программное обеспечение Altami Studio, входящее в базовый пакет комплектации, оценивать и обрабатывать их.

Краткая характеристика [21]:

- увеличение до 2500 ×;
- предметный столик с диапазоном перемещения по двум координатным плоскостям 204 × 204 мм;
- максимальный вес образца 1 кг.

Принцип работы с оптическими микроскопами:

- исследуемый образец закрепляют в центре предметного стекла полированной стороной к объективу,
- подключение микроскопа к сети и включение освещения,
- настройка интенсивности освещения, от которого зависит качество изображения,
- подстройка фокуса на окуляре,
- изучение поверхности образца.

## 2.3 Определение микротвердости покрытий

Микротвердость покрытий определялась по Виккерсу с соблюдением требований ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 на цифровом стационарном твердомере HVS - 1000 (рисунок 5).



Рисунок 5 - Стационарный твердомер HVS-1000

Данный прибор позволяет получить высокоточные результаты проведения испытаний на микротвердость по методу Виккерса и Кнупа для образцов из различных материалов (включая неметаллические материалы), а также для покрытий, включая закаленные тонкие пленки. Также применяется для определения распределения цементита по поверхности, исследования структуры материалов.

Расчет твердости происходит автоматически с отображением значения на экране. Возможно преобразование, полученных единиц в другие единицы твердости.

Принцип работы прибора основан на принципе проведения испытаний по методу Виккерса, путем вдавливания алмазного четырехгранного

наконечника под действием определенной нагрузки с последующей выдержкой определенного промежутка времени и расчете величины твердости, с учетом длины диагоналей на отпечатке, оставшемся на поверхности образца после снятия нагрузки [11].

Краткие характеристики прибора [18]:

- а) нагрузки при испытании: от 0,09807 Н до 9,807 Н;
- б) точность измерения:  $\pm 0,2$  мкм;
- в) высота образца до 75 мм;
- г) время выдержки от 5 до 99 секунд (с шагом 1 секунда);
- д) оптическая система:
  - объектив: для наблюдения 10 ×; для измерения 40 ×;
  - окуляр: 10 ×;
  - общее увеличение: для наблюдения 100 ×; для измерения 400 ×;
  - диапазон измерения: 200 мм;
  - разрешение: 0,01 мм;
- е) цена деления ХУ координатного стола: 0,01 мм.

Для определения микротвердости покрытий, образцы запрессовывались в смолу и изготавливался поперечный шлиф согласно ГОСТ 9.302-88. Данный метод определения микротвердости позволяет исключить влияние микротвердости подложки на величину микротвердости покрытия.

## **2.4 Трибометрические исследования покрытий**

Трибометрические исследования на износостойкость проводились на приборе Nanovea Tribometer, изображенном на рисунке 6 (а, б). Стандартный модульный трибометр Nanovea T50 предназначен для испытания образцов с нагрузкой от 1 Н до 60 Н. Система нагружения – пассивная, при помощи грузов. Встроенный датчик измерения глубины износа позволяет моментально получать актуальные результаты износа.

Краткая характеристика Nanovea Tribometer [40]:

- а) Типы испытаний:
- круговой (международный стандарт ASTM G 99 «Pin-on-Disk»),
  - возвратно-поступательный (ASTM G 133 «Ball-on-Flat»),
  - колонна – диск (ASTM G 77 «Block-on-Ring»);
- б) Максимальная сила трения 20 Н;
- в) Ход моторизированного стола 50 мм;
- г) Режим вращения:
- диаметр диска для крепления образцов 100 мм,
  - скорость вращения 0,01 ÷ 5000 или 0,05 ÷ 15000 об/мин;
- д) Нагрев до 1000 °С;
- е) Линейный режим:
- линейная скорость 140 мм/с,
  - максимальный размах 25 мм,
  - максимальная частота 40 Гц.

Методика исследований при выполнении ВКР строилась по схеме шарик-поверхность и соответствовала международному стандарту ASTM G133-05-2016. Данный стандарт охватывает испытания по определению износа при скольжении для износостойких материалов с использованием линейного возвратно-поступательного движения.

Пробоподготовка согласно [32]:

- шлифование поверхности образца с последующим полированием до величины шероховатости  $R_a$  от 0,02 до 0,05 мкм;
- промывка моющим средством для мытья лабораторной посуды;
- очистка ультразвуком в ацетоне и метаноле;
- сушка горячим воздухом после каждой операции.

Для предотвращения возможного загрязнения исследуемой поверхности образца, в стандарте рекомендована, протирка ацетоном и метанолом образца после закрепления его на столике. Перед началом испытания необходимо проверить наконечник стилуса на предмет наличия дефектов в зоне контакта.

Данный международный стандарт применяется для двух процедур испытания на износ, с использованием смазывающих материалов и без смазки.

Процедура «А» «Испытание на износ без смазки при комнатной температуре» [32]:

- радиус шарика 4,76 мм,
- усилие 25 Н,
- частота колебаний 5 Гц,
- продолжительность испытаний 1000 с,
- расстояние скольжения 100 м,
- температура окружающей среды 22,63 °С,
- относительная влажность 40 ÷ 60 %.

Методика исследований при выполнении выпускной квалификационной работы строилась по методу линейного возвратно-поступательного скольжения «шарик-плоскость» и соответствовала международному стандарту ASTM G133-05-2016. В процессе испытаний оценивали износ образцов и контртел на аналитических весах AND HR-100A (рисунок 6(в)). В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из стали 100Cr6 (аналог стали ШХ15). Испытания проводились на воздухе по схеме возвратно-поступательного движения при нагрузке на держатель контртела 1 Н и частоте 300 об/мин, длина дорожки 15 мм. Путь трения составлял 100 м. Параметры испытания отличались от стандартных и были применены согласно ранее проведенных исследований [6].

Погрешность измерения массы составляла 0,1 мг.



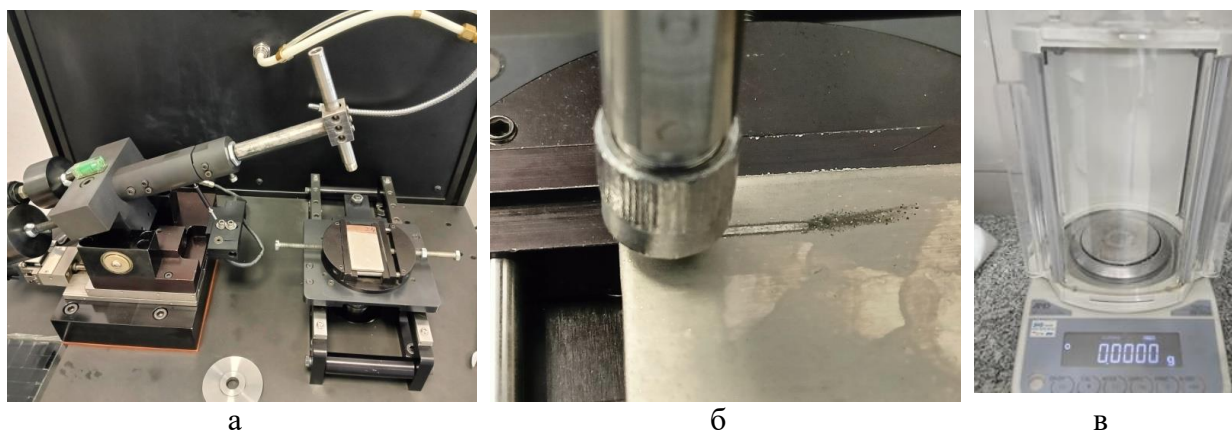


Рисунок 6 - Nanovea Tribometer (а); исследуемый образец (б);  
Аналитические весы AND HR-100А (в)

Весы аналитические AND HR-100А— надежный и функциональный инструмент для точного взвешивания образцов и проведения различных научных исследований в лабораторных условиях. Весы серии HR-AZ/HR-A оснащены инновационным датчиком нагрузки, благодаря чему отличаются высокой точностью (1 класс точности) и производительностью.

Предел взвешивания составляет 102 г, дискретность 0,1 мг. Весы обладают автоматической калибровкой, позволяют получать результат в различных единицах измерения, обладают функцией процентного взвешивания и возможностью выгрузки информации в различных форматах.

## 2.5 Определение адгезионной прочности покрытий с основой

Важно оценить качество нанесённого защитного покрытия, в частности адгезионную прочность. Для этой цели применялся нанотвердомер скретч-тестер Nanovea (рисунок 7 а-в), оснащённый нано и микромодулями. С помощью микромодуля производилось скретч-тестирование покрытия и определяется адгезионная прочность.

Нанотвердомеры и скретч-тестеры—приборы для исследования покрытий (в том числе тонких пленок) и материалов методами инструментального наноиндентирования и царапания (скретч-теста) [22].

Используются для определения таких физико-механических характеристик, как:

- твердость поверхностного слоя;
- модуль упругости;
- адгезионная/когезионная прочность (прочности покрытия и прочности сцепления покрытия с подложкой);
- механизм разрушения покрытий.

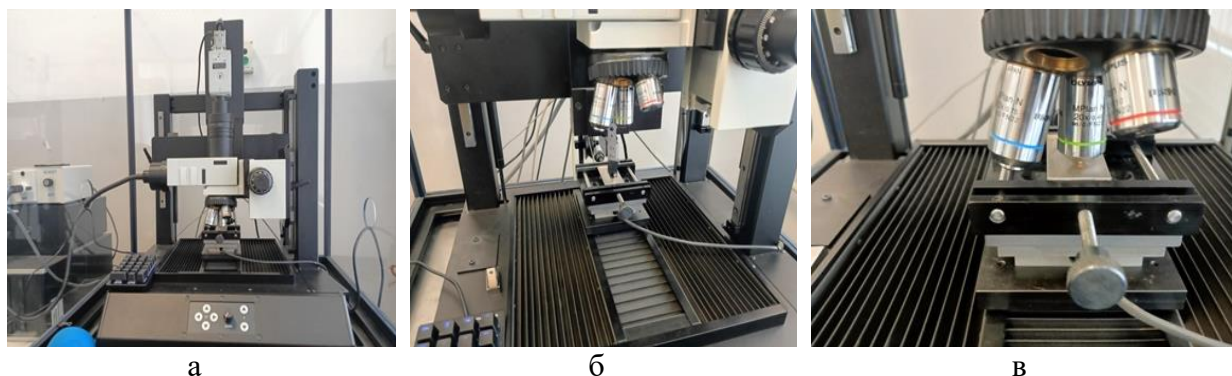


Рисунок 7 - Скрэтч-тестер Nanovea (а-в)

Таким образом, кроме исследований на износ, также осуществлялось скрэтч-тестирование образцов покрытий, согласно, международного стандарта ASTM C1624–05(2010), рекомендованного производителем исследовательского оборудования.

Этот метод позволяет оценить критические нагрузки, при которых возникают различные типы повреждений. В качестве индентора в данном методе используют алмазный конус Роквелла. Суть метода заключается в том, что индентор проводят по поверхности образца с постоянной скоростью и заданным усилием на определенное расстояние. Усилие, прикладываемое к стилусу, может быть постоянным или нарастающим по мере продвижения стилуса. Полосу, оставленную индентором оценивают при помощи микроскопа. Режим испытаний с постоянной нагрузкой более трудоемкий, так как требует многократных повторов эксперимента с одинаковой скоростью,

но с увеличением нагрузки в каждом эксперименте. Режим с увеличивающимся усилием проводится с постепенным увеличением нагрузки на стилус по мере его продвижения по поверхности образца [31]. Диапазон нагрузок подбирался индивидуально в момент отработки методики исследования никелевых покрытий и использовался от 0,1 Н до 100 Н. Длина дорожки 15 мм. Использовалась методика тестирования с прогрессивной нагрузкой.

#### Вывод по разделу

Во втором разделе работы рассмотрен метод электролитического нанесения никелевых покрытий, описаны методики приготовления электролита и подготовки медного катода-подложки для электроосаждения никеля.

Описаны методы и методики исследования полученных покрытий на износостойкость, адгезионную стойкость, определения значений микротвердости по Виккерсу. Морфологию покрытий до исследований и после исследований, изучали используя микроскопию (оптическую и электронную).

### **3 Получение и исследования никелевых покрытий, полученных из модифицированного электролита**

#### **3.1 Микроскопические исследования электроосажденных никелевых покрытий**

Подготовка образцов проходила в два этапа.

На начальном этапе необходимо было определиться с концентрациями суспензии УНТ в электролите для получения тонких (до 10 мкм) однородных никелевых покрытий. Для этого применялся простой электролит на основе сернокислого никеля. Для его приготовления использовался никель (II) сернокислый 7 водный (Ч) ГОСТ 4465-74 производства ЗАО СП «ХИМПРОМ».

Отрабатывался следующий режим электроосаждения (назовем его № 1): плотность тока - 1,5 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 55 °С, время осаждения 1200 с.

Концентрация суспензии подбиралась опытным путем. На рисунке 8 СЭМ изображения морфологии поверхности никелевых однослойных покрытий при разных концентрациях суспензии, полученные на электронном микроскопе JEOL JSM-6000. На рисунке 8(а) контрольное покрытие, полученное при данном режиме осаждения из электролита без УНТ. Покрытие очень тонкое не сплошное, наблюдаются неоднородности. При добавлении в электролит суспензии УНТ в концентрации 10 мл/л формируется сплошное неоднородное покрытие с очень крупными образованиями не характерными для никеля. Поверхность становится сильно рыхлой (рисунок 8(б)).

Уменьшение концентрации суспензии (рисунок 8 (в, г)) приводит к формированию сплошного более толстого крупнокристаллического покрытия (рисунок 8(в)), а на поверхности наблюдаются вторичные кристаллические образования крупных размеров (в среднем от 2-6 мкм) (рисунок 8(г)). При дальнейшем уменьшении концентрации суспензии стабильно формируются

сплошные более однородные мелкокристаллические покрытия (рисунок 8 (д-ж)).

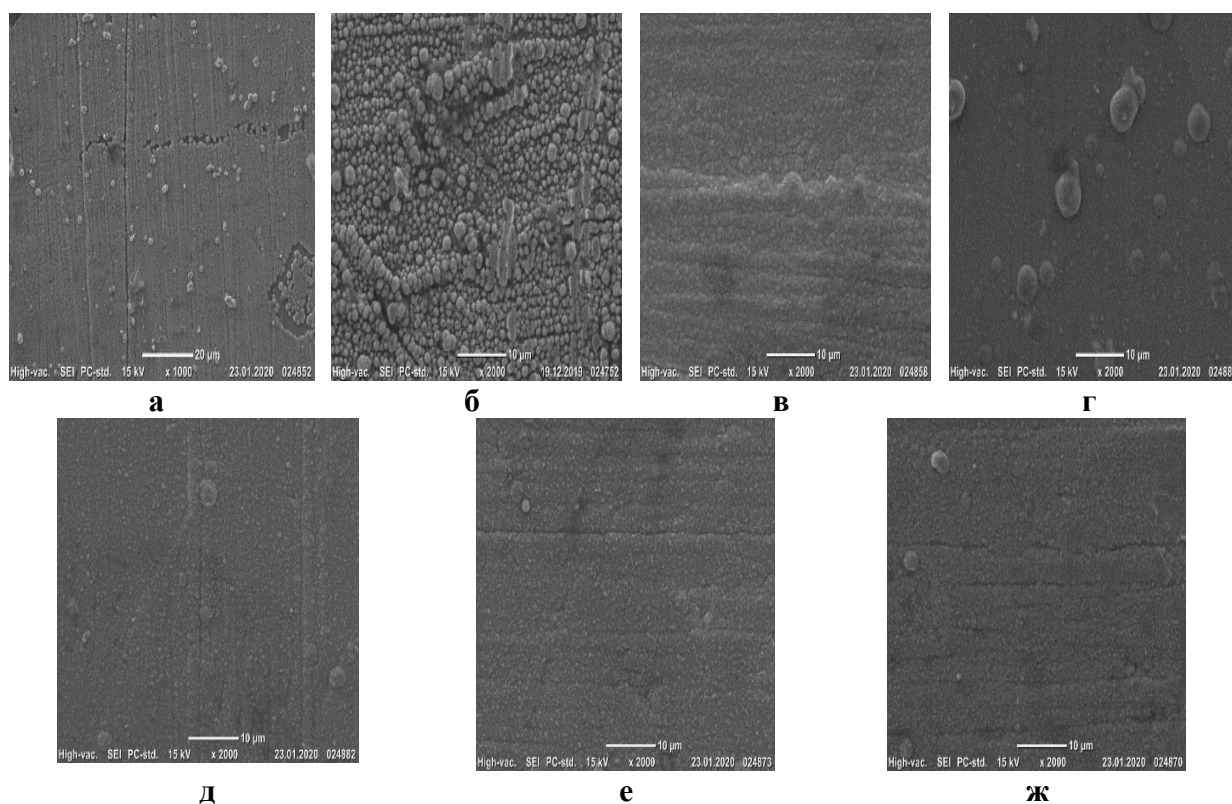


Рисунок 8 - Морфология покрытия при разных концентрациях суспензии УНТ в электролите при режиме осаждения №1: а) контрольный образец (без введения УНТ); б) при концентрации 10 мл/л; в) 7,5 мл/л; г) 5,0 мл/л; д) 4,0 мл/л; е) 2,5 мл/л; ж) 1,25 мл/л

Однако при концентрации 4,0 мл/л средний размер кристаллов в покрытии имеет больший разброс (приблизительно от 200 нм до 600 нм), чем при концентрации 2,5 мл/л (приблизительно от 400 нм до 600 нм) и покрытие более однородное. Дальнейшее уменьшение концентрации до 1,25 мл/л и менее приводит к уменьшению толщины покрытия с появлением в большей концентрации на поверхности вторичных кристаллических образований (размер кристаллов в покрытии примерно от 400 нм до 2,5 мкм - вторичные кристаллические образования).

На рисунке 9 представлена гистограмма, наглядно показывающая влияние концентрации суспензии УНТ в электролите на средний размер

кристаллов в электроосажденных никелевых покрытиях и средний разброс кристаллов по размерам.

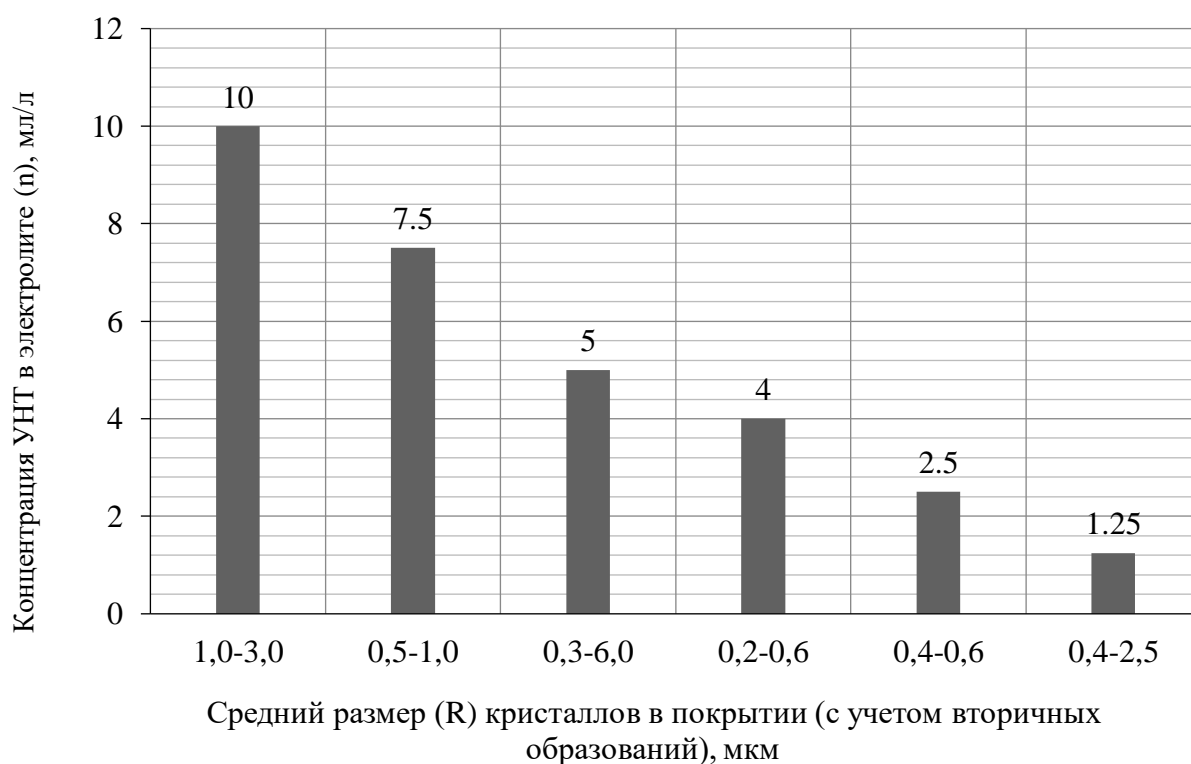


Рисунок 9 – Гистограмма зависимости среднего размера кристаллов от концентрации суспензии

Таким образом, на первом этапе были определены рабочие концентрации суспензии УНТ (5,0-1,25 мл/л), позволяющие получать тонкие сплошные наиболее однородные покрытия при выбранном режиме электролиза.

### 3.2 Электроосаждение и исследование толстослойных покрытий

Целью второго этапа уже являлась отработка режимов электроосаждения для получения толстослойных покрытий порядка 30-40 мкм и детальное изучение влияния концентрации суспензии УНТ на

параметры электролиза и механические свойства покрытий, такие как микротвердость, износостойкость. С учетом первого этапа концентрация добавки в электролите менялась только в пределах от 5,0 до 1,25 мл/л.

Для удобства систематизации и сравнения результатов, введем маркировку образцов, включающую состав электролита, основные режимы электроосаждения и нумерацию исследуемых образцов (таблица 1).

Маркировка образцов: X-Y-Z, где X – номер образца, Y – режим осаждения, Z – номер электролита

Электроосаждение, как и на первом этапе, проводилось на медные подложки. Параметры подложек: площадь (S)= (15,0±0,3) см<sup>2</sup>. Температура электролита: T= (22,5±0,5) °C. Перемешивание электролита осуществлялось при помощи магнитной мешалки.

Таблица 1 - Основная информация по условиям электролиза для получения покрытий толщиной 30-40 мкм

Используемый метод:	электроосаждение из водных растворов (гальваническое нанесение)				
	№1	№2	№3	№4	№5
Составы и номер электролитов, моль/л	- сернокислый никель (NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) - 3 - борная кислота - 1				
Наличие модифицирующей добавки и ее концентрация, мл/л	-	5,0	4,0	2,5	1,25
Температура электролита, °C	22,5±0,5				
Время электроосаждения, с	2400÷4200				
Плотность тока, mA/cm <sup>2</sup>	500÷750				
pH	3,6±0,1				

Результаты осаждения и исследований полученных покрытий показали, что при концентрациях добавки в виде суспензии УНТ (5,0 и 4,0 мл/л), как и на первом этапе исследований, показатели покрытий ухудшались по сравнению с контрольными покрытиями из исходного электролита №1 (при режимах, указанных в таблицах 1 и 2).

При концентрации добавки 1,25 мл/л показатели существенно не менялись по сравнению с показателями контрольных покрытий из исходного



электролита №1. Поэтому дальнейшие исследования проводились с покрытиями, полученными при концентрации добавки в электролит 2,5 мл/л.

Таблица 2 - Сводная таблица результатов исследований контрольных покрытий и покрытий с модифицирующей добавкой в концентрации 2,5 мл/л

Номер режима осаждения	Режим осаждения	Маркировка образцов	ВТ, %	Средняя толщина покрытия <sup>1</sup> , мкм	Интенсивность износа (Iq), мкг/м	Микротвердость, HV0,2 1,96 Н (200 г)	Разность микротвердости	Интенсивность износа (Iq), мкг/м (из научной литературы) <sup>2</sup>	
1	I=600 мА t=40 мин	13-1-1	⟨77,8⟩	⟨∑h⟩=24,3	18,5	279,0	35,8	46,0	
		25-1-4	⟨87,3⟩	⟨∑h⟩=25,3	18,0	314,8			
2	I=600 мА t=45 мин	15-2-1	⟨86,7⟩	⟨∑h⟩=32,0	15,8	323,0	46,4		
		28-2-4	⟨90,6⟩	⟨∑h⟩=33,0	14,5	369,4			
3	I=600 мА t=50 мин	18-3-1	⟨83,5⟩	⟨∑h⟩=31,4	20,3	331,7	10,1		
		29-3-4	⟨89,1⟩	⟨∑h⟩=35,1	19,8	341,8			
4	I=600 мА t=55 мин	19-4-1	⟨81,5⟩	⟨∑h⟩=36,8	20,4	333,8	16,0		
		30-4-4	⟨88,1⟩	⟨∑h⟩=37,7	22,1	349,8			
Примечания: <sup>1</sup> При каждом режиме осаждались как минимум по три образца, для каждого считался выход по току и толщина покрытия, затем определялось среднее значение. <sup>2</sup> Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы // Вестник БГУ. Сер. 2. 2016. № 3. С. 21–28.									

Из таблицы 2 видно, что наилучшие результаты были достигнуты при режимах осаждения, находящиеся в таблице под вторым порядковым номером, и полученные при этом режиме покрытия. При этом режиме был получен максимальный выход по току, оптимальная толщина покрытия. Кроме этого разница значений микротвердости покрытий наибольшая при наименьших показателях износа.



Ниже на рисунке 10 изображены графики зависимости ВТ( $\tau$ ) при одинаковых режимах электролиза (плотность тока, площадь катода, температура и рН электролита). Различия только в присутствии добавки УНТ в одном из случаев. Первый ряд без УНТ в электролите, второй ряд с УНТ в электролите.

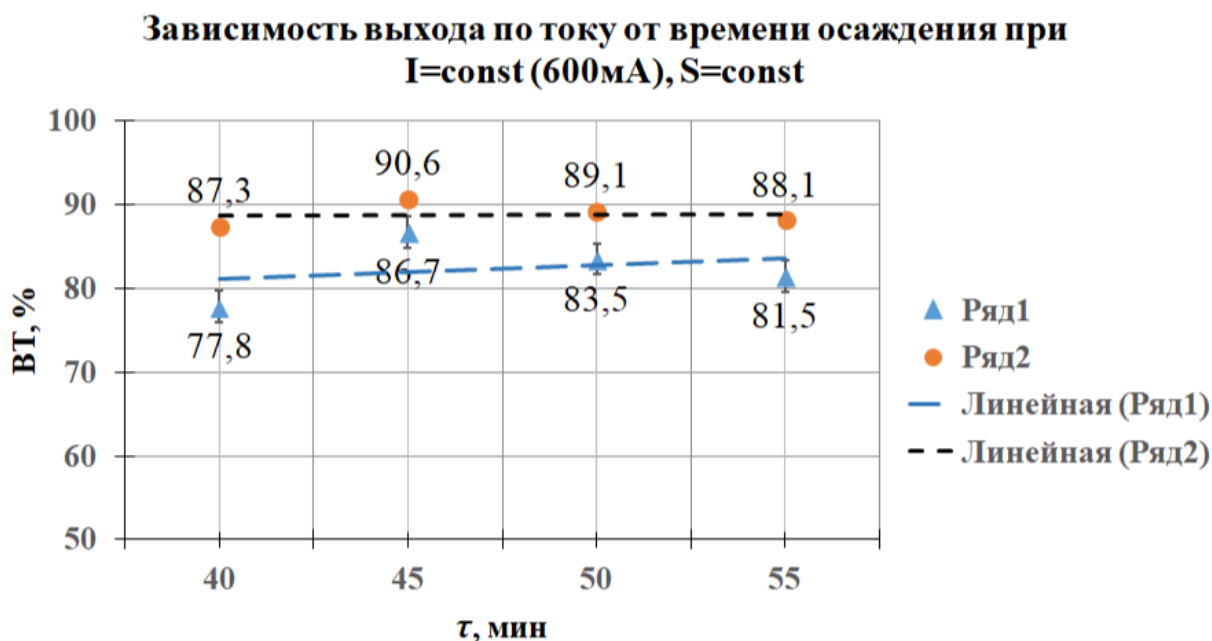


Рисунок 10 - График зависимости выхода по току от времени осаждения:  
ряд 1 - без УНТ; ряд 2 - с УНТ

Ниже представлены гистограммы сравнения значений полученных покрытий из чистого электролита и из электролита, модифицированного порошком УНТ.

На гистограмме рисунок 11 представлены показатели выхода по току для чистых электролитов и модифицированных электролитов с разной концентрацией суспензии порошка УНТ. Выделяются показатели электролита №2.

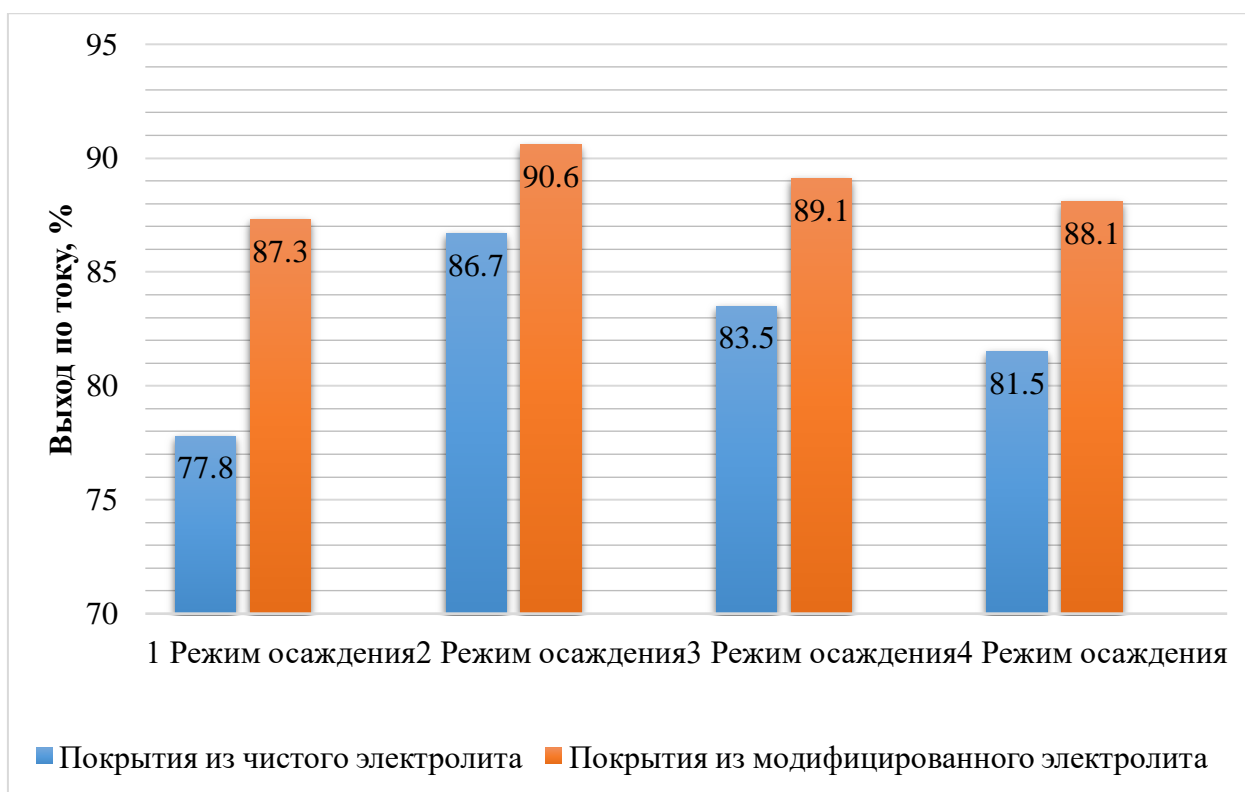


Рисунок 11 – Гистограмма сравнения характеристик выхода по току

Из таблицы 2 и гистограммы видно, что наилучшим образом себя показал второй режим электроосаждения. В этом случае покрытия формируются более однородные по толщине и размерам кристаллов в нем. При этом режиме была получена оптимальная толщина покрытия. Толщину покрытия рассчитывали по формуле (1) и оценивали, используя возможности оптической микроскопии (рисунок 12)

$$h = J \cdot m_э \cdot V_T \cdot t \cdot 1000 / (F \cdot \rho), \quad (1)$$

где  $m_э$  - молярная масса эквивалента никеля,  $F$  - постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль,  $\rho$  - плотность никеля,  $J$  - плотность тока,  $V_T$  - выход по току.

До проведения исследований на микротвердость покрытий, была исследована их морфология поверхности. На рисунке 12 приведены результаты исследований морфологии образцов указанных в таблице 2.

Видно, что режимы электроосаждения 1 (рисунок 12(г)) и 3 (рисунок 12(в)) позволяют получить прирост выхода по току, однако поверхность покрытий формируется весьма неоднородная.

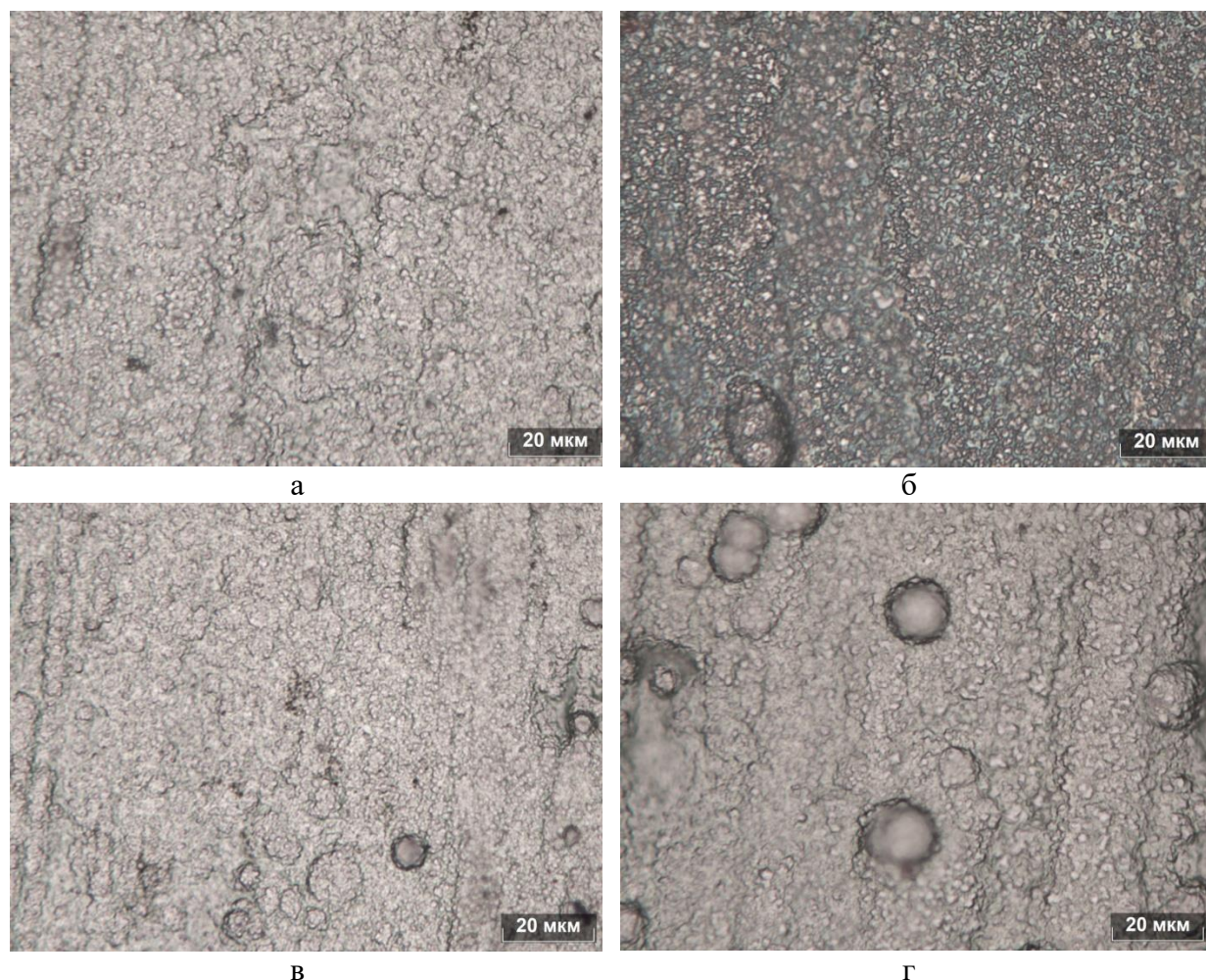


Рисунок 12 - Снимки поверхности никелевых покрытий в металлографический микроскоп Zeiss Axiovert 40 MAT до проведения исследований на микротвердость: а) образец 28-2-4; б) образец 30-4-4; в) образец 29-3-4; г) образец 25-1-4

На рисунке 13 представлена гистограмма средних значений толщины получаемых покрытий в зависимости от концентрации вводимой суспензии. Наиболее оптимальные значения толщины покрытия получились при втором режиме осаждения.

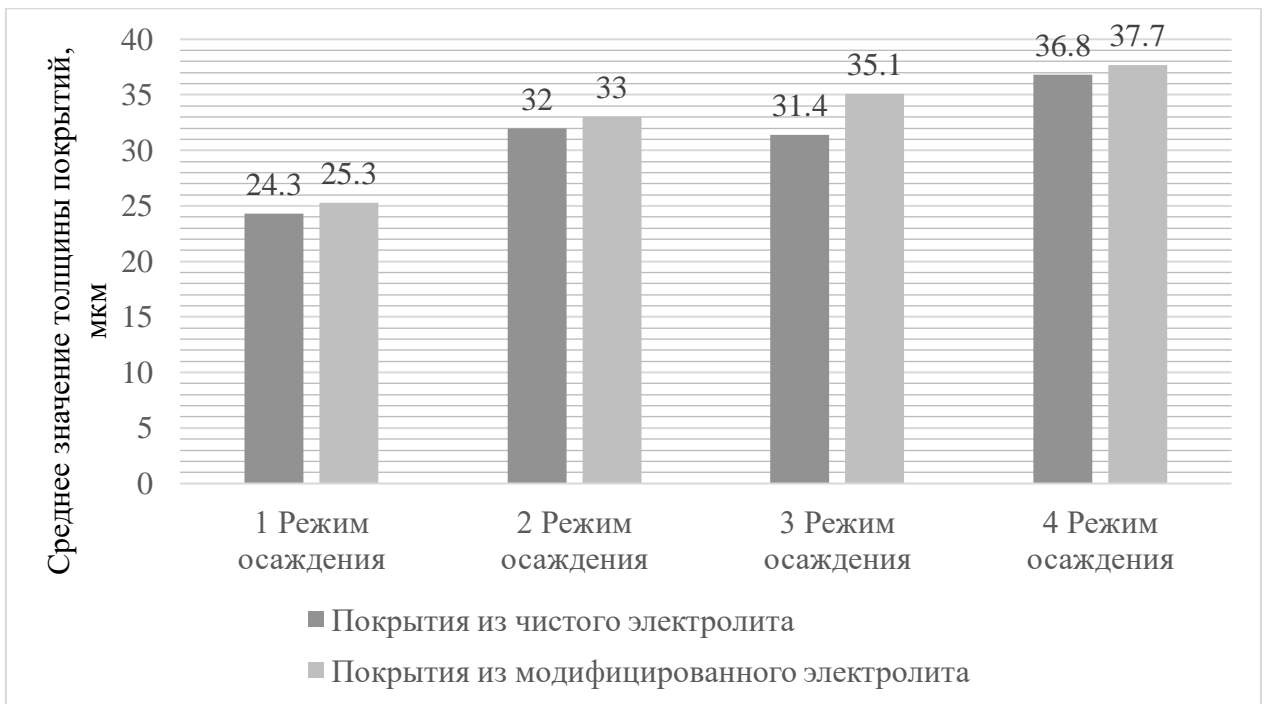


Рисунок 13 – Гистограмма средних значений толщины покрытия

На рисунке 14 по гистограмме значений износа покрытий видно превосходство покрытия, полученного из электролита №2.



Рисунок 14 – Гистограмма значений износостойкости покрытий

Режим электролита №2, при концентрации вводимой суспензии равной 2,5 мл/л, дает лучшие показатели улучшения значений микротвердости (рисунок 15).

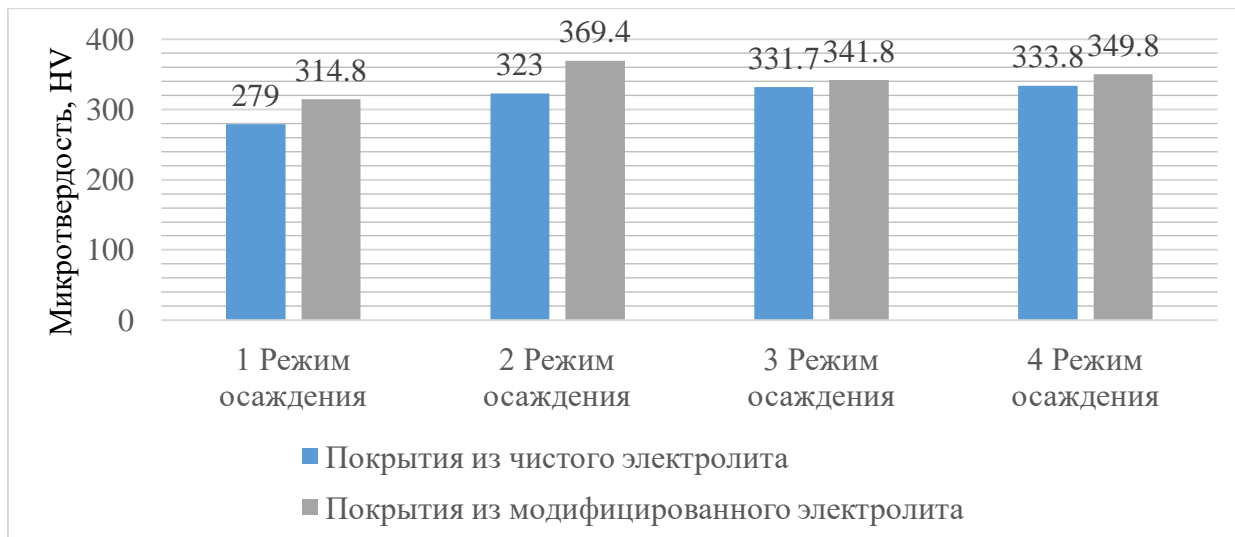


Рисунок 15 – Гистограмма значений микротвердости покрытий

На рисунке 16 наглядно представлены значения разности показателей микротвердости никелевых покрытий, получаемых при различных режимах осаждения.



Рисунок 16 – Гистограмма значений разности показателей микротвердости покрытий

Из таблицы 2 видим, что присутствие добавки с УНТ позволило получить выход по току выше 90 %, что является хорошим результатом для электролита такого состава (см. таблицу 3).

Таблица 3- Сравнительная таблица результатов исследований и информации из научной литературы

Состав электролита	Режим осаждения предлагаемый в литературе <sup>1</sup>	Предлагаемый режим
Сернокислый никель NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	350-400 г/л	840 г/л
Рабочая температура	40-50 °С	22-23 °С
Величина pH	1,5-2,5	3,5-3,7
Плотность тока при движении катодных штанг	3-5	-
Плотность тока при перемешивании, А/дм <sup>2</sup>	8-10	4
Выход по току	70-80 %	Средний по образцам 86-91 %
Микротвердость покрытий	264 HV 0,05	от 314,8-369,4 HV 0.2 от 304,2-366,2 HV 0.1
Примечание: <sup>1</sup> Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы // Вестник БГУ. Сер. 2. 2016. № 3. С. 21–28.		

### 3.3 Определение микротвердости покрытий

Из литературы известно, что для матовых покрытий характерно наличие высокой пластичности, высокой коррозионной стойкости за счет меньшего количества пор, а также, они характеризуются лучшими показателями твёрдости, чем у блестящих и полублестящих покрытий.

Для измерения твердости применялся метод Виккерса (HV) с малой нагрузкой до 1,961 Н. Измерения были выполнены согласно ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007.

При измерении алмазный наконечник в форме правильной четырехгранной пирамиды вдавливается в поверхность испытуемого образца. Твердость определяют по длине диагоналей отпечатка на поверхности образца после снятия нагрузки. Толщина испытуемого покрытия должна быть в 1,5 раза больше средней длины диагоналей отпечатка. Время выдержки 10 с. Для определения микротвердости покрытий, образцы запрессовывались в смолу и изготавливался поперечный шлиф (рисунок 17). Снимки сделаны при двухсоткратном увеличении. Микротвердость поперечного шлифа покрытия определяли при нагрузках 0,9807 Н (таблица 4) и 1,961 Н (таблица 2).

Из таблицы 4 видно, что никелевые покрытия, полученные из модифицированного электролита, при всех режимах электроосаждения, по сравнению с контрольными образцами показывают большую микротвердость. Однако при втором режиме осаждения у образцов разница в микротвердости покрытий наибольшая, а весовой износ наименьший (таблица 2).

Таблица 4 - Сравнительная таблица микротвердости образцов при разных нагрузках

Номер образца	Микротвердость, HV0,2 1,961 Н (200 г)	Микротвердость, HV0,1 0,9807 Н (100 г)
15-2-1	323,0	304,2
28-2-4	369,4	366,2

На рисунке 17 представлены снимки шлифов двух образцов. Микроскопические исследования поперечных шлифов показали, что у контрольных образцов можно наблюдать участки где сцепление покрытия с основой слабее, есть пустоты (рисунок 17(а)).



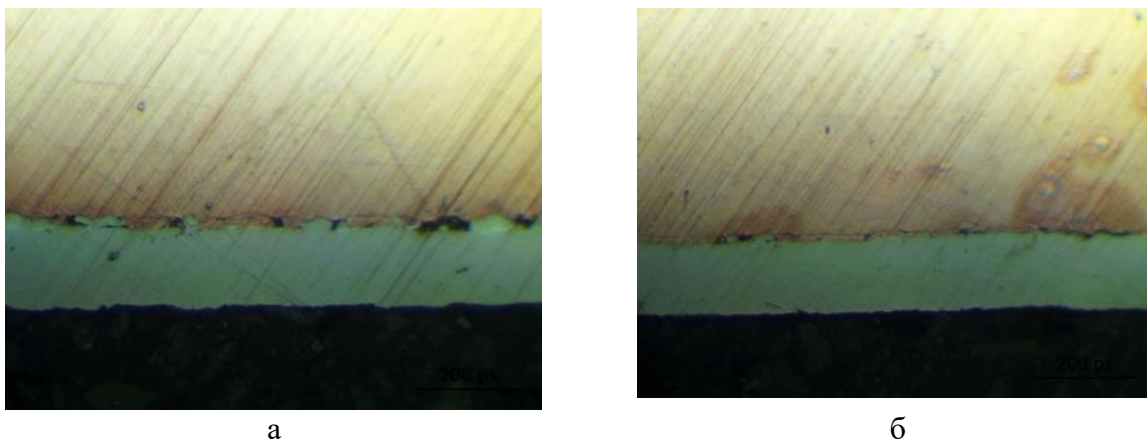


Рисунок 17 – Шлиф покрытия контрольного образца (а); шлиф покрытия с УНТ (б)

У образцов с УНТ таких пустот значительно меньше (рисунок 17(б, в)), поэтому кроме исследований на износ, были проведены скретч -тесты для оценки адгезионной прочности основы и покрытия.

### **3.4 Триботехнические испытания и микроскопические исследования покрытий после триботехнических испытаний**

Испытания на износ проводились при параметрах, указанных во втором разделе. Микроскопические исследования после триботехнических испытаний проводились при помощи цифрового металлографического микроскопа Altami MET 3T с программным обеспечением Altami Studio 3.4.

На рисунке 18 приведены результаты микроскопических исследований двух образцов, полученных при втором режиме осаждения.

Видно, что у контрольного образца (рисунок 18(а, б)) износ значительный, можно наблюдать медную основу. При тех же условиях испытаний, у исследуемого образца медной основы не наблюдается (рисунок 18 (в, г)).

Скретч-тестирование покрытий проводилось согласно ASTM C1624 – 05 (2010) по методике тестирования с прогрессивной нагрузкой. Предельное



значение нагрузки подбиралось опытным путем. На рисунке 18 показаны дорожки после скретч-тестирования при максимальной нагрузке 100 Н.

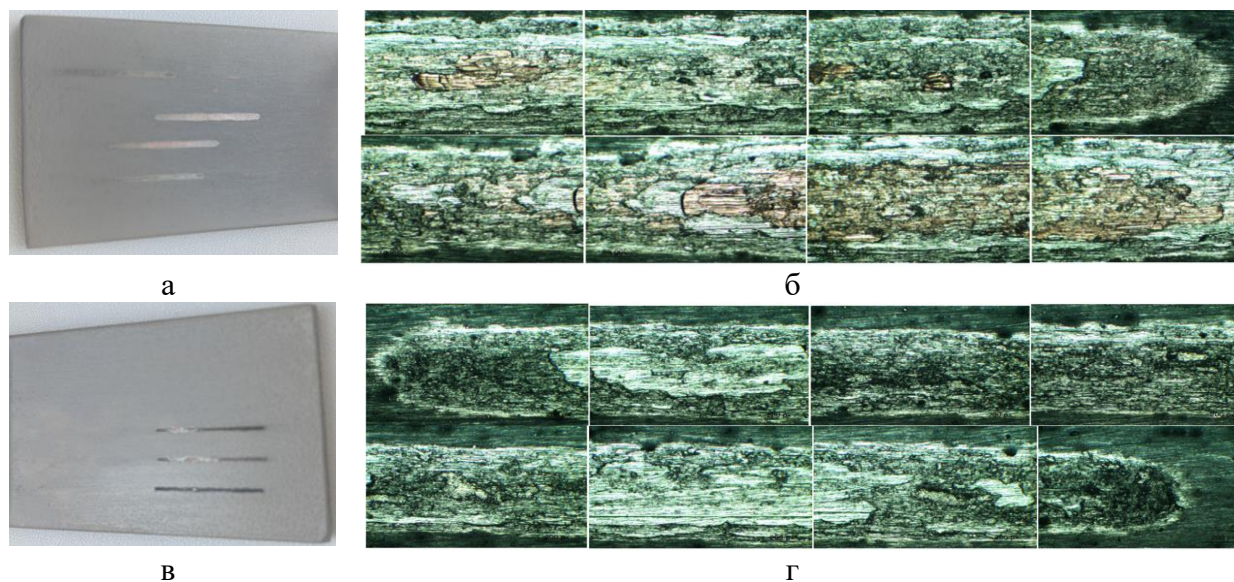


Рисунок 18 – Дорожки износа на никелевом покрытии после трибологических испытаний: а, б) общий вид поверхности и микроснимок дорожки износа контрольного образца 15-2-1; в, г) общий вид на поверхности и микроснимок дорожки износа исследуемого образца 28-2-4

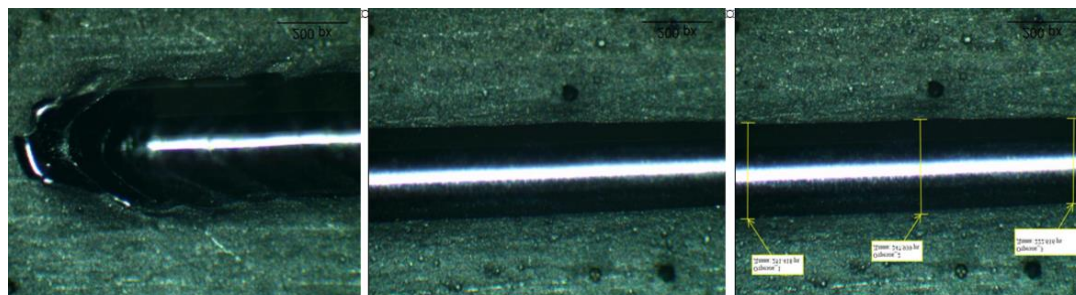
У контрольного образца 15-2-1 наблюдаются явные задиры в конце теста при максимальной нагрузке 100 Н (рисунок 19(а)). Образец 28-2-4 показал себя значительно лучше при этой же нагрузке (рисунок 19(б)). Пластическая деформация покрытия, полученного из модифицированного электролита, происходит при больших нагрузках.

Аналогичные разрушения зарегистрированы и у других пар исследуемых образцов.

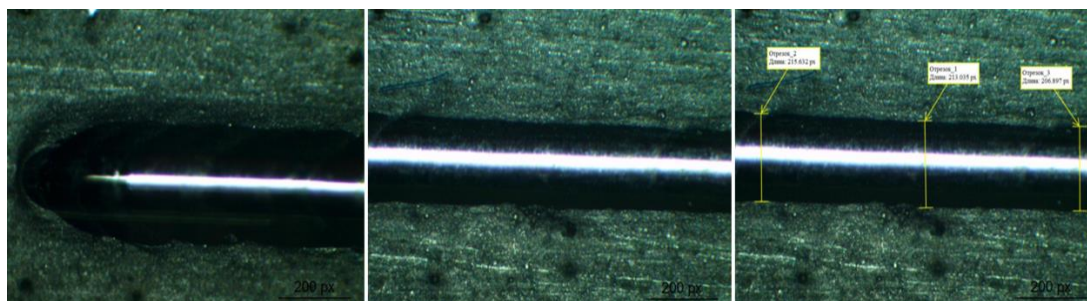
Общий характер результатов скретч-тестирования экспериментальных образцов свидетельствует о том, что адгезия слоя никеля к меди увеличивается при введении в электролит модифицирующей добавки.

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии модифицирования электролита на микротвердость, износостойкость, адгезионную прочность

электроосажденных никелевых покрытий. Из данных таблицы 2 видно, что осаждение никеля из электролита с концентрацией 2,5 мл/л УНТ приводит к увеличению микротвердости и износостойкости покрытий.



а



б

Рисунок 19 - Результаты скретч-тестирования никелевых покрытий: а) контрольного образца 15-2-1; б) исследуемого образца 28-2-4

#### Выводы по главе

1. Состав электролита играет принципиальную роль при формировании морфологии и свойств никелевых покрытий.
2. Измельчение кристаллов никеля в покрытии приводит к увеличению микротвердости и снижению износа.
3. Установлено, что оптимальное сочетание свойств достигается при концентрации суспензии УНТ в растворе электролита порядка 2,5 мл/л.

## Заключение

Анализ научных публикаций и проведенные исследования показали, что модифицирование электролита путем введения в него углеродных нанотрубок в виде суспензии УНТ, приводит к увеличению выхода по току, более равномерному осаждению покрытий.

Углеродные нанотрубки в электролите влияют на формирование и размеры кристаллов никеля в покрытии. В зависимости от концентрации, а также параметров электроосаждения можно добиться улучшения показателей микротвердости покрытий, износостойкости и адгезионной прочности.

Из анализа, проведенного в первом разделе данной выпускной квалификационной работы, научно-исследовательских работ российских и зарубежных ученых следует, что никелевые покрытия наносят для придания защитных и декоративных свойств изделиям. Никелевые покрытия подразделяются: на матовые, полублестящие и блестящие, также бывают однослойные покрытия и многослойные. Основным методом нанесения никелевых покрытий является электроосаждение за счет технологических возможностей метода при относительной простоте влияния на структуру и свойства покрытий. Основным электролитом при осаждении является электролит Уотса из-за относительной простоты приготовления, доступности ингредиентов, широких возможностей по модификации. С целью снижения пористости и экономии никеля осаждение чаще происходит на медную подложку.

На свойства никелевых покрытий оказывают влияние большое число факторов, это и параметры осаждения, такие как температура, рН и состав электролита, и добавки, вводимые в электролит в качестве модификаторов.

УНТ при вводе в электролит улучшают свойства покрытия, даже без внедрения в его структуру и параметры осаждения. Но при использовании УНТ столкнулись с рядом проблем, основной из которых является агломераты УНТ, что негативно сказывается на механических и физических свойствах

покрытий. Разрушения агломератов достигают за счет перемешивания электролита, ультразвукового напыления металлом поверхности УНТ, использования готовых суспензий с УНТ.

Во втором разделе работы рассмотрен метод электролитического осаждения никелевых покрытий, описаны методики приготовления электролита и подготовки медного катода-подложки для электроосаждения никеля.

Описаны методы и методики исследования полученных покрытий на износостойкость, адгезионную стойкость, определения значений микротвердости по Виккерсу. Морфологию покрытий до исследований и после исследований, изучали используя микроскопию (оптическую и электронную).

В третьем разделе работы провели электроосаждение никелевого покрытия на медную подложку и исследования микротвердости, износостойкости и адгезионной прочности. По результатам проведенных исследований пришли к выводу, что состав электролита играет принципиальную роль при формировании морфологии и свойств никелевых покрытий, измельчение кристаллов никеля в покрытии приводит к увеличению микротвердости и снижению износа, оптимальное сочетание свойств достигается при концентрации суспензии УНТ в растворе электролита порядка 2,5 мл/л.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были решены поставленные задачи и достигнута цель работы: выявить влияние вводимой в электролит добавки на особенности электроосаждения и механические свойства никелевых покрытий (микротвердость, износостойкость, адгезионную прочность).

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Алешина В.Х., Абрамов А.А., Григорян Н.С., Новоточинова А.С. Черные никельсодержащие покрытия для солнечных коллекторов // Успехи в химии и химической промышленности. 2021. Т. 35. №5. С. 16-17.
2. Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М. Электроосаждение никелевых покрытий из ацетатных электролитов // Труды БГТУ. 2011. №3. С. 20-23.
3. Баркова А.Т., Попов А.Н., Колесников В.А. Новый электролит никелирования с блескообразующей добавкой // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т.29, № 3, С. 4 – 12.
4. Баркова А.Т., Попов А.Н. Внутренние напряжения и микротвердость никелевых покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 4. С. 95-96.
5. Бузаева М.В., Макарова И.А., Ваганова Е.С., Давыдова О.А., Сергеев В.А. Модифицирование поверхности многостенных углеродных нанотрубок для придания технологических свойств // Вестник ЮУрГУ. 2023. Т. 15. № 1. С. 66-74.
6. Ваганов В.Е. Углеродсодержащие наноструктурированные композиционные электрохимические покрытия конструкционного и функционального назначения // Вісник ПДАБА. 2013. № 11. С. 4-10.
7. Варыдина М.А., Дегтярь Л.А. Влияние органической добавки на рассеивающую способность хлоридного электролита-коллоида // Молодой исследователь Дона. 2023. № 1(40). С. 2-4.
8. Васильева А.А., Жарновникова Ю.В., Евреинова Н.В. Получение композитных медных покрытий, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками // Известия СПбГТИ(ТУ). 2018. №4. С. 18-20.
9. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. Электроосаждение композитных покрытий // Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 4-13.

10. Горницкий Н.В. Влияние нанокремниевых добавок на процесс никелирования // дис. ... канд. хим. наук. СПб. 2018. С. 4-19.

11. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 Металлы и сплавы / Измерение твердости по Виккерсу Ч. 1. Метод измерения // Москва. Стандартформ. 2008. С. 16.

12. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Демин С.А. Аналитический контроль химического состава гальванических электролитов никелирования методом АЭС ИСП и МС ИСП [Электронный ресурс]: Труды ВИАМ. 2023. №3(121). С. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. doi:10.18577/2307-6046-2023-0-3-117-131 (дата обращения: 24.04.2024).

13. Деменева Н.В. Массоперенос и формирование микроструктуры высокотемпературных защитных покрытий токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов // Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния. Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Черноголовка. 2017. 117с.

14. Дуюнова В.А., Никифоров А.А., Теркулов Ю.А., Ярошевская В.Н., Козлов И.А. Пути корректирования электролита для химического нанесения покрытия системы никель-бор // Труды ВИАМ. 2020. № 9(91). С. 78-85.

15. Дьяков, И.А. Наномодифицированные гальванические покрытия [Текст] / И.А. Дьяков // Нанотехника. 2013. № 4. С. 60 – 68.

16. Дьяков, И.А. К вопросу регулирования концентрации углеродных нанотрубок в электролитах [Текст] / И.А. Дьяков, Д.В. Давыдова // Некоторые вопросы анализа, алгебры, геометрии и математического образования. 2016. № 5-1. С. 121-122.

17. Жарновникова Ю.В., Васильева А.А., Евренкова Н.В. Влияние оксида ниобия на свойства никелевых покрытий, полученных из сульфатного электролита // Известия СПбГТИ(ТУ). 2018. № 44. С. 31-34.

18. Инструкция по эксплуатации. Твердомер по Микро-Виккерсу с цифровым дисплеем HVS-1000 // Техдиагностика приборы неразрушающего контроля. С. 1-22.

19. Коровкин А.В., Дроздова Ю.В., Поляков Н.А., Цупак Т.Е. Некоторые причины низкого уровня адгезии никелевого покрытия // Успехи в химии и химической промышленности. 2023. Т. 37. № 2. С. 118-120.

20. Литовка Ю.В., Егоров А.С. Экспериментальное исследование значений неравномерности и микротвердости никелевого гальванического покрытия при реверсировании тока // Вестник ТГТУ. 2013. Том 19. № 1. С. 177-180.

21. Металлографический цифровой микроскоп Альтами MET 3T [Электронный ресурс]: Альтами – поставщик микроскопов и программного обеспечения. URL: [https://altami.ru/microscopes/metallurgical/digi/altami\\_met3t/](https://altami.ru/microscopes/metallurgical/digi/altami_met3t/) (дата обращения: 30.04.2024).

22. Нанотвердомер, скретч-тестер NANOVEA [Электронный ресурс]: Аналитическая лаборатория. URL: <https://npp-uvn.ru/services/analiticheskaya-laboratoriya-perechen-i-vozmozhnosti-analiticheskoy-bazy/> (дата обращения 10.05.2024).

23. Наркевич Е.Н., Поляков Н.А. Изучение внутренних напряжений никелевых покрытий из сернокислого электролита никелирования с добавлением изоникотиновой кислоты // Успехи в химии и химической промышленности. 2018. Т. 32. №13. С. 27-29.

24. Перевозников С. С., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы // Вестник БГУ. Химия. Биология. География. 2016. Сер. 2. № 3. С. 21–28.

25. Сидельникова С.П., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Морфология, структура и состав покрытий при электроосаждении «черного никеля» // Электронная обработка материалов. 2009. №4. С. 93-101.

26. Скубко С.В., Попов А.Н., Колесников В.А., Подсевный А.И., Саитова Н.Г. Разработка высокоскоростного электролита оловянирования с блескообразующей добавкой SA-317 // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 20 – 27.

27. Универсальный настольный РЭМ JCM-6000 [Электронный ресурс]: JEOL. URL: <https://ru.jeol.com/products/scientific/sem/JCM-6000.php> (дата обращения: 30.04.2024).

28. Шлугер М.А. и др. / Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 т. Т. 1 // М.: Машиностроение, 1985. 240 с.

29. Штин С.В., Полуниин Д.А., Цикин А.С. Электроосаждение цинк-никель покрытий из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего борную и лимонную кислоту // Вестник ЮУрГУ. 2022. Т. 22. № 4. С. 5-13.

30. Ячниченко Н.В. Электроосаждение светлых полублестящих никелевых покрытий из разбавленного лактатного электролита [Электронный ресурс]: НиКа. 2008. URL:<https://cyberleninka.ru/article/n/elektroosazhdenie-svetlyh-polublestyaschih-nikelevyih-pokrytiy-iz-razbavlenno-go-laktatnogo-elektrolita> (дата обращения 10.04.2024).

31. ASTM C1624-05-2010. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. ASTM International. P. 1-27.

32. ASTM G133-05-2016. Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. ASTM International. P. 1-4.

33. Awasthi S., De S., Pandey S.K. Electrodeposited carbon nanostructured nickel composite coatings: A review // Heliyon. 2024. V. 10. I. 8. E. 26051.

34. Carpenter C.R., Shipway P.H., Zhu Y. Electrodeposition of nickel-carbon nanotube nanocomposite coatings for enhanced wear resistance // Wear. 2011. V. 271. I. 9-10. P. 2100-2105.

35. Kolonits T., Jenei P., Peter L., Bakonyi I., Czigany Z., Cubicza S. // Effect of bath additives on the microstructure, lattice defect density and hardness of electrodeposited nanocrystal-line Ni films // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 349. P. 611-621.

36. Muhammad Ramzan Abdul Karim Production and characterization of Ni and Cu composite coatings by electrodeposition reinforced with carbon nanotubes



or graphite nanoplatelets // Journal of Physics Conference Series. 2013. V. 439(1). P. 12019.

37. Nezhad A.H.N., Rahimi E., Arefinia R., Davood A., Hosseinpour S. Effect of Substrate Grain Size on Structural and Corrosion Properties of Electrodeposited Nickel Layer Protected with Self-Assembled Film of stearic Acid // Materials. 2020. V 13(9). P. 2052.

38. Posluszny S., Milczarek G., Baraniak M. Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 183. I. 2-3. P. 127-133.

39. Sajjadnejad M., Haghshenas S.M.S., Badr P., Setoudeh N., Hosseinpour S. Wear and tribological characterization of nickel matrix electrodeposited composites: A review // Wear. 2021. V. 486-487. P. 204098.

40. Standard Modular Tribometer T50 [Электронный ресурс]: NANOVEA. URL: <https://nanovea.com/instruments/t50/> (дата обращения: 30.04.2024).

41. Wang Y., Zheng X., Li X. Effect of polyethylene glycol molecular weight on the electrodeposition of nanostructured nickel // Applied Surface Science. 2023 V. 623. P. 156886.

42. Wu W., Huang J., Nather J., Nurul Amanina Bint Omar, Koster F., Lampke T., Liu Y., Pan H., Zhang Y. Texture orientation, morphology and performance of nanocrystalline nickel coatings electrodeposited from a watts-type bath: Effects of  $H_3BO_3$  concentration and plating time // Surface and Coatings Technology. 2021. V. 424. P. 127648.