

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка металлов давлением и родственные
процессы»
(наименование)

22.03.01. Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Современные материалы и технологии их производства

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Влияние морфологии поверхности электролитического никеля
на его терморреакционную способность»

Обучающийся Е. Н. Макарова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный руководитель

д.ф.-м.н., доцент, Н.Н. Грызунова

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

Тольятти 2025

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Влияние морфологии поверхности электролитического никеля на его терморреакционную способность».

Целью работы является выявить влияние морфологии поверхности никелевых покрытий на их реакционную способность в агрессивных средах с повышением температуры. Объектом исследования являются никелевые покрытия, имеющие особую морфологию поверхности, полученные методом электроосаждения на подложке из нержавеющей стали путем добавления в электролит хлорида натрия и хлорида калия. Предметом исследования является терморреакционная способность полученных никелевых покрытий с развитой морфологией поверхности.

Выпускная квалификационная работа состоит из трех основных частей: обзора литературы, экспериментальной части, результатов и выводов.

Первая часть состоит из обзора научных публикаций, посвященных способам получения никелевых покрытий с развитой поверхностью, описанию свойств этих покрытий и их применению. Данный обзор показал, актуальность исследований, направленных на изучение терморреакционных свойств развитых поверхностей, так как публикаций, посвящённых этим исследованиям недостаточно. Результаты этих исследований важны для применения покрытий в условиях высокотемпературного катализа.

Во второй части описана методика получения никелевых покрытий с развитой поверхностью методом электроосаждения, путем добавления в базовый электролит солей щелочных металлов, хлорида натрия и хлорида калия. Описаны методы исследования морфологии полученных покрытий: метод сканирующей электронной микроскопии и лазерной конфокальной микроскопии. Описано исследование никелевых покрытий в температурных полях и агрессивных средах методом дифференциального термического анализа (ДТА) и исследование количественного фазового состава методом

рентгенофазового анализа. Представлены фотоснимки оборудования необходимого для проведения этих исследований.

В третьей части продемонстрированы электронно–микроскопические снимки полученных покрытий. Описаны результаты микроскопических исследований. Представлены термограммы по результатам дифференциального термического анализа и рентгенограммы по результатам рентгенофазового анализа. Проведен сравнительный анализ полученных покрытий, сделаны выводы.

В заключении подведены общие итоги проделанной работы.

Выпускная квалификационная работа изложена на 55 страницах, состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемой литературы. Содержит 17 рисунков, 3 таблицы.

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение | б |
| 1 Обзор научных публикаций | 8 |
| 1.1 Способы получения никелевых покрытий с развитой поверхностью | 8 |
| 1.2 Свойства никелевых покрытий и их применение | 15 |
| 2 Методика получения и методы исследования никелевых покрытий | 19 |
| 2.1 Метод электроосаждения | 19 |
| 2.1.1 Основные теоретические сведения | 19 |
| 2.1.2 Методика получения никелевых покрытий с развитой поверхностью методом электроосаждения | 19 |
| 2.2 Методы исследования морфологии никелевых покрытий | 21 |
| 2.2.1 Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma | 21 |
| 2.2.2 Теоретические сведения о методе сканирующей электронной микроскопии | 22 |
| 2.2.3 Лазерный сканирующий конфокальный микроскоп Olympus LEXT OLS4000 | 23 |
| 2.2.4 Общие сведения о конфокальной лазерной сканирующей микроскопии | 25 |
| 2.3 Дифференциальный термический анализ | 27 |
| 2.3.1 Общие сведения о методах термического анализа | 27 |
| 2.3.2 Теоретические основы метода дифференциального термического анализа (ДТА) | 29 |
| 2.3.3 Синхронный термоанализатор Shimadzu DTG – 60N | 32 |
| 2.3.4 Описание оборудования необходимого для проведения дифференциального термического анализа | 33 |
| 2.3.5 Методика проведения исследования методом ДТА | 36 |
| 2.4 Рентгенофазовый анализ | 38 |
| 2.4.1 Основные теоретические сведения | 38 |

2.4.2 Дифрактометр Shimadzu Maxima XRD–7000S39

3. Результаты исследований41

3.1 Результаты микроскопических исследований морфологии поверхности никелевых покрытий, полученных методом электроосаждения41

3.2 Результаты исследований никелевых покрытий методом дифференциального термического анализа45

3.3 Результаты исследований никелевых покрытий методом рентгенофазового анализа47

Заключение50

Список используемой литературы51

Введение

Никелевые покрытия находят широкое применение в различных отраслях промышленности: строительстве, машиностроении, нефтегазовой промышленности, химической промышленности, морской индустрии и многих других. Их используют для защиты от коррозии, повышения износостойкости и в декоративных целях. Однако сфера их применения с каждым годом расширяется, в зависимости от того какими они могут обладать свойствами. Одной из таких сфер является гетерогенный катализ. Для применения никелевых покрытий в этой сфере, они должны соответствовать определенным требованиям, в частности должна быть развитая морфология поверхность. Получить такую поверхность можно методом электроосаждения, путем добавления в исходный электролит солей щелочных металлов, хлорида калия и хлорида натрия. Так как катализ может протекать при повышенных температурах, очень важно чтобы полученные никелевые покрытия проявляли высокую терморреакционную способность, в связи с чем после того, как нужная поверхность получена, она должна быть исследована на каталитические свойства. Поэтому, в данной работе, проводятся исследования никелевых покрытий на предмет стабильности в температурных полях. Анализ научных публикаций показал, что именно для высокотемпературного катализа такие покрытия не были тщательно исследованы, поэтому эти исследования являются актуальными.

Таким образом, целью работы является, выявить влияние морфологии поверхности никелевых покрытий на их реакционную способность в агрессивных средах с повышением температуры.

Объектом исследования, в данной работе, являются никелевые покрытия имеющие особую морфологию поверхности, полученные методом электроосаждения на подложке из нержавеющей стали путем добавления в электролит хлорида натрия и хлорида калия. А предметом исследования является их терморреакционная способность.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести анализ литературы по проблеме исследования;
- освоить метод получения никелевых покрытий с разной морфологией поверхности;
- исследовать никелевые покрытия, в температурных полях и агрессивных средах, методом дифференциального термического анализа;
- сделать выводы о термореакционной способности покрытий с разной морфологией.

Данная выпускная квалификационная работа изложена на 55 страницах, состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемой литературы. Содержит 17 рисунков, 3 таблицы.

1 Обзор научных публикаций

1.1 Способы получения никелевых покрытий с развитой поверхностью

В различных областях промышленности находит широкое применение и является важным технологическим процессом, электролитическое осаждение металлов. Никель, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как, прочность и термостойкость, высокая коррозионная способность, является одним из наиболее востребованных металлов, получаемых методом электролитического осаждения.

Основным показателем, определяющим эксплуатационные характеристики никелевых покрытий, является морфология их поверхности, которая зависит от условий осаждения, на которые можно влиять путем изменения параметров процесса, например: температуры, плотности подаваемого тока, потенциала, состава электролита и продолжительности исследования. Разработка никелевых покрытий с высокоразвитой поверхностью привлекает внимание исследователей благодаря уникальным каталитическим характеристикам, выраженной супергидрофобности, стойкости к коррозии и стабильности при генерации водорода. Научное сообщество регулярно публикует результаты исследований различных методик получения подобных материалов. Группа ученых [29] провела синтез наноструктурированных материалов из никелевых микроволокон, изучая воздействие концентрации хлорида никеля совместно с гидразингидратом-восстановителем на параметры длины и развитости поверхности микроволокон. Применение методов сканирующей электронной и оптической микроскопии выявило зависимость морфологических изменений от концентрации хлорида никеля, позволяющую контролировать длину микроволокон в пределах 20–150 мкм.

Исследования [11;14;27] методов электроосаждения никелевых покрытий показали эффективность применения различных электролитных составов при формировании развитой поверхностной структуры. Металлографический анализ [14] выявил образование пористого никелевого слоя с разветвленными дендритными частицами при использовании электролита на основе сульфата никеля с добавлением хлоридов натрия и аммония. Высокая адгезия дендритных осадков к подложке достигалась при двукратном превышении предельной диффузионной плотности тока. Микрогеометрические параметры внешней поверхности осадка демонстрировали прямую зависимость от длительности электролиза и величины плотности тока. Структурный анализ [27] подтвердил формирование высокопористого покрытия с показателем пористости 79% при значительном увеличении удельной поверхности. Дополнительные эксперименты по электроосаждению никеля из растворов, содержащих хлорид натрия, позволили установить оптимальные режимы получения функциональных покрытий.

Используя такой раствор, формировалась анизотропная столбчатая структура электроосаждения. С увеличением концентрации хлорида натрия формировалась более острая столбчатая структура. В исследовании [11] методом электроосаждения, в электролит определенного химического состава, вводили добавки (ингибиторы). В результате происходит рост граней микрокристаллов с определенно кристаллографической ориентацией. В результате получены никелевые покрытия, морфология которых состоит из микрокристаллов обладающих пентагональной симметрией, содержащих дефекты дислокационного типа.

Магнетронное распыление никелевой мишени в аргоново–азотной среде приводит к формированию упорядоченной наноструктуры. Экспериментальные данные, представленные в научной работе [9], демонстрируют образование вертикально ориентированных нанокolonн на стеклянной подложке. Морфологический анализ полученных образцов выявил

характерные размерные параметры наноструктур, где диаметр колонн варьируется в диапазоне 70–100 нанометров при высоте, соответствующей толщине сформированной пленки.

В работах [27;29] влияли на морфологию поверхности никелевых покрытий путем изменения концентрации хлорида натрия. В работе [29] он применялся в качестве окислителя, при изменении его концентрации плавно менялась морфология никелевых микроволокон. В работе [27] хлорид натрия входил в состав раствора электроосаждения, при увеличении его концентрации структура столба становилась более острая.

В исследованиях [23;24;25;28;34;35] методом электроосаждения получали никелевые покрытия, морфология которых, состоит из наноконусов. В работе [23] методом одностадийного электроосаждения, без какого-либо шаблона, синтезирован массив крупномасштабных никелевых наноконусов. Изменяя время осаждения и плотность тока можно контролировать размер и угол при вершине наноконуса. В исследовании [24] проводили методом одностадийного электроосаждения без использования какой-либо матрицы, добавляя в раствор электроосаждения дигидрохлорид этилендиамина, получали никелевые покрытия, морфология которых, состояла из наноконусов с очень острыми концами. При увеличении концентрации $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получались более острые наноконусы. В работе [34] методом двухэтапного процесса электроосаждения с заменой электродов, в растворах содержащих хлорид аммония, были успешно синтезированы плотные и упорядоченные наноконусы с правильной спиральной структурой. Так же было обнаружено что можно управлять микроструктурой наноконусов влияя на концентрацию NH_4Cl и время электроосаждения. Исследователи методично синтезировали никелевые покрытия путем электрохимического осаждения на медные подложки [25]. Морфологические характеристики полученных пленок существенно зависели от параметров электроосаждения. Применение кратковременного режима с повышенной плотностью тока привело к формированию конических наноструктур на поверхности. Снижение

плотности тока при увеличении длительности процесса способствовало росту упорядоченного массива наноконусов. Диаметр оснований отдельных наноконусов был оценен примерно в 50 и 100 нм., а высота 50 и 200 нм. Когда время осаждения было увеличено появились микроконусы с диаметром в основании 200 нм., и 500 нм. в высоту. Так же была получена микро-нано иерархическая структура пленки никеля, на поверхности каждого микроконуса беспорядочно рассеяно множество наноконусов. Так же на поверхности конусов можно было наблюдать множество мелких кристаллов, что указывает на образование вторичных зародышей. Было установлено, что продолжительность осаждения и плотность тока, сильно влияют на морфологию никелевых пленок, указывая на то, что размер микро-нано конусов можно контролировать. В работе [28] получали никелевые покрытия, состоящие из наноконусов, путем добавления в раствор для электроосаждения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Процесс формирования никелевых наноконусов с упорядоченной спиральной текстурой удалось реализовать посредством электрохимического осаждения. Методика [35] включала применение электролита на основе гексагидрата хлорида никеля, хлорида натрия и борной кислоты. Анизотропный рост металлических структур достигался благодаря селективному подавлению осаждения никеля на определенных гранях кристаллов. Было установлено, что, влияя на концентрацию веществ в растворе электроосаждения можно влиять на микроструктуру никеля.

В работе [33] методом гальваностатического электролиза на титановых подложках без использования жестких шаблонов и поверхностно активных веществ, были получены вертикально выравненные матрицы из наностержней и миктрострун никеля. Обнаружено, что различная морфология изделий зависит от плотности тока осаждения, подложки, pH и температуры осаждения.

В работе [26] методом электроосаждения, контролируя параметры электроосаждения и учитывая различное время хранения покрытий на воздухе, были получены супергидрофобные никелевые пленки. Исследования,

методом сканирующей электронной микроскопии показали, что никелевые пленки хорошо кристаллизованы, и имели микроструктуру напоминающую сосновую шишку с наноконусовидными массивами.

В исследовании [30] были получены никелевые покрытия, морфология которых состояла из шестиугольных наноконусов. Такая структура была достигнута безэлектродным методом осаждения никеля на пористой матрице из анодного оксида алюминия, с использованием метода анодирования и металлизации.

В работе [36] получены покрытия никеля морфология которых представляла собой пирамиды, покрытые толстым слоем наночастиц. Достигнута такая форма, использованием фемтосекундных лазерных импульсов с интенсивностью близкой к порогу абляции. Благодаря сочетанию преимущественной абляции плоских участков вокруг пирамид и повторного осаждения наночастиц образующихся в процессе абляции. При растворении гауссовых импульсов по образцу слои наночастиц соединяются друг с другом путем спекания, образуя уникальные слоистые оболочки.

Исследователи разработали метод формирования наноструктурированных никелевых покрытий путем электроосаждения из ацетатно-хлоридных растворов при пониженных температурных режимах с применением импульсного тока, позволивший получить кристаллическую структуру с размерами зерен до 200 нанометров [1].

Методика формирования структурированных никелевых покрытий, описанная в научных публикациях [6;20;21], базируется на применении жидкокристаллических компонентов при электролитическом осаждении металла. Результаты экспериментальных работ демонстрируют успешное получение упорядоченных никелевых слоев путем комбинирования химических и электрохимических способов металлизации поверхности [6].

Процедура осаждения никеля проводилась посредством электролитов, приготовленных при смешивании насыщенного раствора хлорида никеля с неионогенным поверхностно-активным веществом ОП-10 в равных массовых

долях. Формирование никелевого покрытия методом электрохимического осаждения осуществлялось на подложках из титана, меди и никеля. Морфологическая структура полученных покрытий, исследованная с применением растрового электронного микроскопа, выявила образование шарообразных наростов на титановой основе. Диаметральный размер сферических образований варьировался в пределах 7–20 микрометров, при детальном рассмотрении установлено формирование наноразмерной зернистой структуры данных сфер.

Морфологические особенности никелевых наростов при электроосаждении на медные подложки характеризуются формированием шарообразных структур диаметром 7–15 микрометров. Внутреннее строение сферических образований представлено пластинчатыми дендритами, толщина которых варьируется в диапазоне 100–200 нанометров. Процесс осаждения никеля на никелевые подложки демонстрирует значительное разнообразие дендритных форм – от сферических агломератов до пластинчатых и игольчатых кристаллов с размерными характеристиками от 100 до 1000 нанометров.

Исследователи успешно синтезировали наноструктурированные покрытия никеля посредством электрохимического осаждения с применением жидкокристаллических темплатов, что подробно описано в научной публикации под номером восемнадцать. Методика формирования наноструктур базируется на использовании жидких кристаллов в качестве направляющих шаблонов при электрохимическом процессе [20].

Методика получения гексагональных жидкокристаллических темплатов базировалась на комбинировании масляной составляющей с тритоном X-100 и водного электролита, включающего сульфат никеля, нитрат никеля, хлорид натрия и борную кислоту. После осаждения никелевых покрытий, с помощью атомно-силовой микроскопии был изучен рельеф осажденного покрытия из лиотропного жидкого кристалла состава 40 % Тритон X-100 + 45 % $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3)$ + 15 % $(\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 + \text{NaCl})$, и рельеф поверхности

осажденного покрытия из лиотропного жидкого кристалла такого же состава только 45 %. Микроскопический анализ выявил агломераты мелких частиц, формирующих поверхностный рельеф высотой до 600 нанометров. Морфологический анализ поверхностной структуры образцов, проведенный методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, выявил наноразмерную организацию материала с характерными размерами структурных элементов в диапазоне 50–90 нанометров.

В работе [21] методом темплатного электроосаждения были получены наноструктурированные никелевые покрытия. В качестве темплата использовались лиотропные жидкие кристаллы. Они имели следующий состав: состав № 1–40 мас. % Brij C₁₀, 45 мас. % (Ni (NO₃)₂ + H₃BO₃), 15 мас. % (Ni (NH₂SO₃)₂ + NaCl) и состав № 2–40 мас. % Brij C10, 60 мас. % (Ni (NH₂SO₃)₂ + NiCl₂ + H₃BO₃ + C₁₂H₂₅SO₄Na).

Активные электроды изготавливались из латунных пластин площадью один квадратный сантиметр. Анализ морфологии поверхности осажденных покрытий проводился комбинированным методом атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Применение жидкокристаллического состава первого типа позволило сформировать наноструктурированные слои с характерной прямоугольной морфологией частиц. Максимальная высота рельефа таких покрытий составила 500 нанометров при минимальном латеральном размере структурных элементов 60 нанометров. Использование модифицированного состава второго типа привело к формированию сферических наночастиц с высотой рельефа до 350 нанометров и минимальным размером отдельных элементов 30 нанометров.

Экспериментальные исследования [3] демонстрируют зависимость анизотропного роста кристаллических структур от параметров электролитического осаждения никеля на поверхность микросеток, изготовленных из нержавеющей стали. Процесс формирования конических образований нано- и микромасштаба определяется совокупностью технологических факторов осаждения металла.

Процесс формирования никелевого покрытия осуществлялся в специализированной двухэлектродной ячейке методом электрохимического осаждения. Электролит для осаждения состоял из 1.5 М NiSO₄·7H₂O и 1,5 М CaCl₂, Россия), pH электролита составлял 4,0±0,2. Анализ морфологических характеристик поверхностного слоя производился посредством электронной микроскопии сканирующего типа. Начальная стадия кристаллизации длительностью 120 секунд привела к образованию сплошного слоя никеля с конусообразными кристаллическими структурами без явно выраженных граней. Геометрические параметры сформированных конусов характеризовались базовыми размерами 80–500 нм при высоте 300–500 нм. Дальнейшее наращивание покрытия в течение 600 секунд способствовало развитию анизотропной структуры поверхностного никелевого слоя.

1.2 Свойства никелевых покрытий и их применение

В научных публикациях, посвященных получению никелевых покрытий с развитой поверхностью, описываются различные уникальные свойства, которые демонстрируют такие покрытия. Исследование никелевых электродов с модифицированной структурой [29] демонстрирует значительную электрохимическую активность при взаимодействии со щелочными электролитами. Практическое применение разработанных материалов распространяется на производство аккумуляторных батарей, конденсаторных установок высокой емкости, сенсорных систем и катализаторов благодаря уникальным характеристикам развитой поверхности электродов.

Никелевые покрытия, характеризующиеся развитой поверхностной структурой, продемонстрировали значительное снижение перенапряжения при протекании электродных процессов во время электрохимического получения водорода и кислорода из щелочных растворов, согласно результатам исследования, представленным в работе [14].

Матрица наноконусов, синтезированная согласно методике исследования [23], характеризуется выдающимися показателями автоэлектронной эмиссии. Геометрические параметры структуры и распределение наноконусов определяют эффективность автоэмиссионных характеристик материала.

В исследовании [25;26;27;28] получены никелевые покрытия, обладающие супергидрофобными свойствами. В работе [27] это были структуры столбчатого типа, изготовленные с использованием раствора для электроосаждения содержащего NaCl. В работе [25] такими свойствами обладали супергидрофобные никелевые пленки, морфология которых представляла собой иерархическую структуру с множеством микронаноконусов. В работе [28] никелевые покрытия поверхность которых состояла из наноконусов, полученные путем добавления в раствор для электроосаждения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так же демонстрируют супергидрофобные свойства. В исследовании [26] получены пленки с микро-наноструктурой которые помимо супергидрофобных свойств еще демонстрировали коррозионную стойкость и превосходную долговечность.

В работе [24] показано, что структура наноконуса из Ni обладает магнитокристаллической анизотропией и улучшает магнитные свойства.

В исследовании [33] получены никелевые пленки обладающие превосходными магнитомягкими свойствами при комнатной температуре и ферромагнетизмом при температуре 5 К. Но антикоррозионные свойства пленки никеля оставляют желать лучшего из-за высокой степени дефектности ее поверхности.

Научное исследование [6] представило инновационный подход к формированию кристаллических покрытий посредством комбинирования химических и электрохимических методов синтеза. Полученные металлические осадки, характеризующиеся размерами в нано- и субмикронном диапазоне, демонстрируют значительный потенциал применения в области катализа.

В работах [31;32] проводилось исследование свойств покрытий при использовалось микро-нано покрытия из никеля в качестве шаблона, и при использовании хлоридного электролита. В работе [31] была достигнута коррозионная стойкость покрытий. В работе [32] было изготовлено сверхпрочное двухслойное супергидрофобное покрытие, которое так же обладало превосходной коррозионной стойкостью. Помимо этого, демонстрировало высокую микротвердость и сохраняло супергидрофобность даже после истирания в течение более чем 100 циклов, что продемонстрировало высокую механическую стабильность.

Выводы по первому разделу

Проанализировав найденные научные публикации, можно заметить, что большинство представленных исследований проводились с применением метода электроосаждения. Этот метод популярен, так как он обладает рядом преимуществ.

1. Равномерные покрытия на сложных геометрических формах.

Метод электроосаждения позволяет создавать однородное покрытия на деталях сложной формы и конструкции. Это обусловлено природой процесса, который позволяет электрическому току равномерно распределять осаждаемый материал по всей поверхности. Такая равномерность очень важна для обеспечения стабильных характеристик и защиты.

2. Экономичность.

Метод электроосаждения по сравнению с другими методами нанесения покрытия является экономически эффективным. Процесс требует меньше отходов материала и легко может быть масштабирован для больших объемов производства. Так же, существует возможность повторного применения раствора электролита в некоторых системах, что снижает экономические затраты и минимизирует воздействие на окружающую среду.

3. Точный контроль толщины и состава покрытия.

Электроосаждение позволяет точно контролировать толщину и состав осажденного слоя. Это достигается путем регулировки таких параметров, как

плотность тока, температура и время нанесения покрытия. Такой уровень контроля необходим в тех случаях, когда требуются особые рабочие характеристики, такие как электропроводность и термостойкость.

4. Улучшенная адгезия и склеивание.

Процесс электроосаждения способствует прочному сцеплению между осажденным слоем и основным материалом. Это происходит благодаря электрохимической связи, возникающей в процессе нанесения покрытия. Сильная адгезия имеет решающее значение для обеспечения прочности и долговечности покрытия, особенно в условиях высоких нагрузок.

5. Совместимость с различными подложками.

Электроосаждение совместимо с широким спектром подложек, включая металлы, пластики и керамику. Это делает его универсальным решением для нанесения покрытий на различные типы материалов.

Так же, представленные в литературном обзоре научные исследования сосредоточены на формировании никелевых покрытий с развитой морфологией поверхности, характеризующихся комплексом уникальных характеристик – супергидрофобностью, стойкостью к коррозионным процессам, механической прочностью и долговечностью. Литературный анализ показал недостаточную изученность термореакционных свойств никелевых покрытий, определяющую актуальность данного исследования. Представленная квалификационная работа направлена на всестороннее изучение термической реакционной способности модифицированных никелевых поверхностей.

2 Методика получения и методы исследования никелевых покрытий

2.1 Метод электроосаждения

2.1.1 Основные теоретические сведения

Образцы никелевых покрытий, состоящих из конусообразных кристаллов, были получены методом электроосаждения.

«Метод электроосаждения представляет собой образование металлического покрытия на поверхности основного материала, происходящее в результате электрохимического восстановления ионов металла из раствора электролита» [4]. В качестве электролита выступает ионный проводник, содержащий ионы металла в растворенном или расплавленном виде. В качестве растворителя в большинстве случаев используется вода, однако в последнее время для некоторых специализированных процессов применяются также органические растворители и различные ионные жидкости.

Металл выделяют путем погружения объекта (электрода) в емкость, (электролизер, гальваническую ванну или электрохимическую ячейку) наполненную электролитом, где также находится противэлектрод. Затем оба электрода подключают к внешнему источнику тока, при этом покрываемый предмет соединяют с отрицательным полюсом. В результате на его поверхности происходит восстановление металлических ионов, которое формирует осадок в виде металлического покрытия [4].

2.1.2 Методика получения никелевых покрытий с развитой поверхностью методом электроосаждения

В данной работе процесс формирования никелевых покрытий с конусообразной кристаллической структурой осуществлялся методом электролитического осаждения. Базовым компонентом электролита выступал семиводный сульфат никеля квалификации «чистый» при концентрации 3 моль/л. Равномолярные добавки хлоридов натрия и калия вводились в состав

электролитической ванны для оптимизации процесса кристаллизации. Подложками служили, представленные на рисунке 1, предварительно подготовленные сетчатые элементы из коррозионностойкой стали, прошедшие стадии очистки, обезжиривания и сушки. Анодный материал представлял собой неpassивирующийся никель марки НПАН. Технологический режим электроосаждения включал поддержание температуры на уровне 60 градусов Цельсия при катодной плотности тока 1,5 ампер на квадратный дециметр в течение 600 секунд.

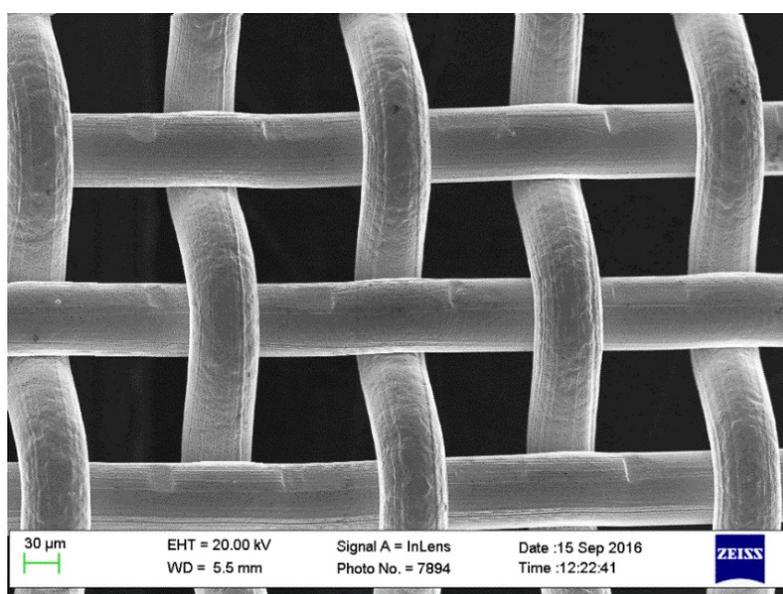


Рисунок 1 – Электронно–микроскопический снимок микросетки из нержавеющей стали

В дальнейшем морфологические характеристики опытных образцов подверглись тщательному изучению посредством применения передовых микроскопических систем Carl Zeiss Sigma и Olympus LEXT OLS4000. Последующий дифференциальный термический анализ позволил установить корреляционные зависимости между кристаллической структурой, особенностями поверхностной морфологии и реакционными свойствами сформированных покрытий.

2.2 Методы исследования морфологии никелевых покрытий

2.2.1 Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma

В данной бакалаврской работе морфологические характеристики полученных образцов подверглись тщательному изучению посредством применения сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Sigma представленного на рисунке 2. Основные технические характеристики данного прибора описаны в таблице 1 [17].



Рисунок 2 – Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma

Таблица 1 – Основные технические характеристика микроскопа Carl Zeiss Sigma

| Параметры | Значения |
|-----------------------------------|--|
| Диапазон увеличения без искажений | 12x – 1000 000x |
| Пространственное разрешение | 1,3 нм при 20 кВ, 1,5 нм при 15 кВ, 2,8 при 1 кВ |
| Графическое разрешение | 3072 x 2304 пикселя и выше |

Продолжение таблицы 1

| Параметры | Значения |
|--|--|
| Тип источника электронов | автоэмиссионный (термоэмиссионного типа) |
| Диапазон ускоряющих напряжений | от 100 В – 30 кВ |
| Диапазон рабочего тока | 4 пА – 20 нА |
| Размер рабочей камеры | диаметр 365 мм, высота 270 мм |
| Предельные размеры образцов | диаметр до 250 мм, длина до 145 мм |
| Типы встроенных детекторов | In – lens, SE, AsB |
| Аналитические модули | EDS, EBSD |
| Система для статических механических испытаний | Kammrath&Weiss (растяжение/сжатие) |
| Высокоскоростная видео камера | Photron FAST CAM SA3 120K – M2 |

Микроскоп Carl Zeiss Sigma, предназначен для детального анализа структуры и состава как природных, так и искусственных материалов. Он обеспечивает высокую степень разрешения, позволяя исследовать морфологические особенности образцов с точностью до нанометров [17].

2.2.2 Теоретические сведения о методе сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) дает возможность одновременно анализировать размеры и форму частиц, распределение зерен и фаз по величине, а также определять состав фаз и распределение химических элементов как на их поверхности, так и по всему исследуемому образцу. Кроме того, метод позволяет выявлять химическую неоднородность по площади шлифа и получать детализированные изображения объекта при различных увеличениях с использованием вторичных и отраженных электронов. В качестве исследуемых образцов в СЭМ применяются шлифы,

изломы, порошковые материалы разной дисперсности, пленки, покрытия и другие подобные объекты [7].

Изображение исследуемого объекта, методом сканирующей электронной микроскопии, создается при сканировании его поверхности узко сфокусированным (5–10 нм) пучком электронов. При взаимодействии электронов с материалом образца происходят сложные физические процессы, сопровождающиеся появлением различных видов излучения. Эти излучения можно фиксировать с помощью специализированных датчиков и приборов.

Для получения изображения поверхности используют отраженные электроны. Зарегистрированные сигналы усиливаются и применяются для управления яркостью изображения на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ), при этом ее развертка синхронизируется с движением электронного зонда. Таким образом, каждой точке на поверхности образца соответствует определенная точка на экране ЭЛТ, а ее яркость зависит от интенсивности сигнала, поступающего из соответствующей области исследуемой поверхности.

Сигнал отраженных электронов несет информацию о слое материала толщиной 1–2 мкм, создавая изображение с выраженным черно-белым контрастом. Использование вторичных электронов позволяет достичь более высокого разрешения, поскольку они образуются в тонком поверхностном слое (~ 1 нм) вблизи зоны падения электронного луча. Хотя контрастность изображения при этом ниже, оно приобретает стереоскопический эффект, что позволяет лучше передавать рельеф поверхности [5].

2.2.3 Лазерный сканирующий конфокальный микроскоп Olympus LEXT OLS4000

Так же, в данной работе, для детального исследования полученных никелевых покрытий, использовался конфокальный микроскоп Olympus LEXT OLS4000 изображенный на рисунке 3. Основные технические характеристики представлены в таблице 2 [18].

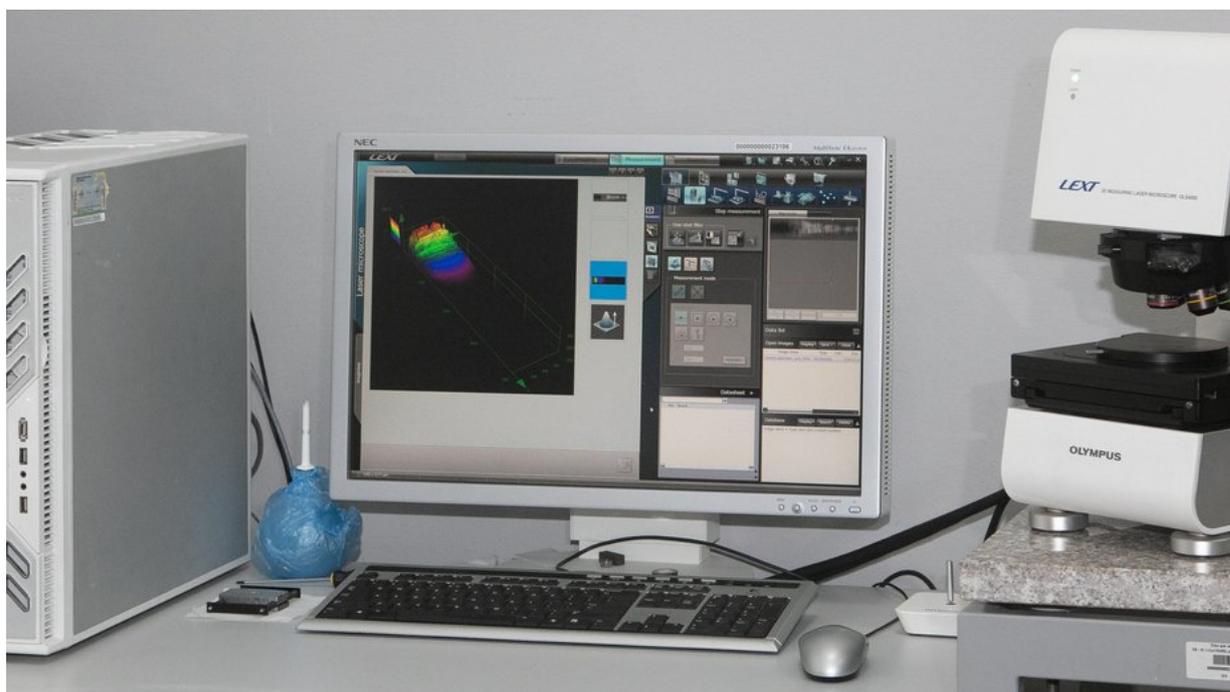


Рисунок 3 – Сканирующий конфокальный микроскоп Olympus LEXT OLS4000

Таблица 2 – Основные технические характеристики микроскопа Olympus LEXT OLS4000

| Параметры | Значения |
|------------------------------|--|
| Увеличение | 108x – 17280x |
| Оптический источник/детектор | белый LED/ CCD – матрица (2 мегапикселя) |
| Лазерный источник/ детектор | полупроводниковый лазер 450nm/ PMT – детектор |
| Разрешение по осям X и Y | не менее 120 нм |
| Разрешение по оси Z | не менее 10 нм |
| Шаг сканирования по оси Z | не менее 5 нм |
| Точность | не хуже $0,2 + (L - \text{длина сканирования, мкм})/100\text{мкм}$ |

Продолжение таблицы 2

| Параметры | Значения |
|-----------------------------|--|
| Объективы/рабочая дистанция | 5х/20мм, 10х/11мм, 20х/1мм, 50х и 100х/0,35мм |
| Предметный столик | 100х100 мм моторизированный |
| Рабочее расстояние | 100 мм |

Данная метрологическая система предназначена для бесконтактного измерения геометрических характеристик, высокоточного анализа топографии поверхности, оценки параметров шероховатости и волнистости. Она позволяет вычислять опорную кривую и другие показатели, используемые для характеристики поверхности образца или его излома, основываясь на данных 2D и 3D сканирования рельефа [18].

2.2.4 Общие сведения о конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ)

Главное преимущество КЛСМ заключается в возможности поэтапного получения детализированных изображений внутренних слоев исследуемого объекта (например, клеток) с высокой четкостью и минимальным уровнем помех. Это достигается благодаря последовательному сканированию образца сфокусированным световым пучком от когерентного источника или за счет перемещения столика, а также использованию специализированных флуоресцентных маркеров и методов ограничения световых потоков [10].

Конфокальная микроскопия охватывает широкий спектр приборов, которые различаются методами исследования, конструктивными особенностями, схемами работы и программным обеспечением. На рисунке 4 представлена схема КЛСМ с основными функциональными связями.

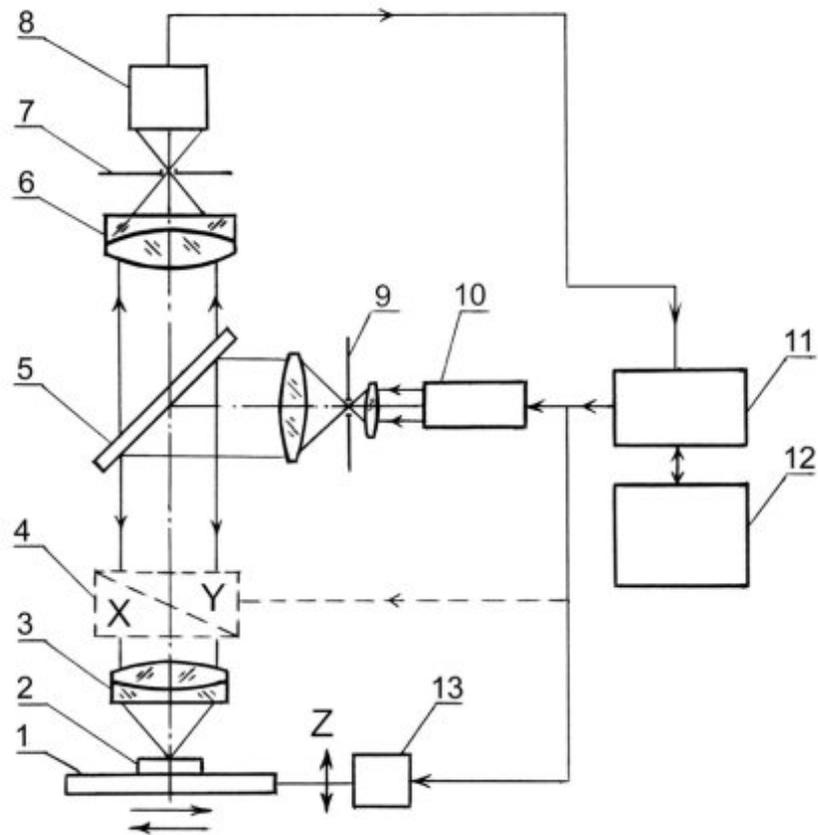


Рисунок 4 – Структурная схема КЛСМ с основными функциональными связями. 1 – сканирующий столик; 2 – исследуемый образец; 3,6 – объективы; 4 – сканирующее устройство; 5 – светоделительная пластина; 7,9 – игольчатые диафрагмы; 8 – приемник излучения; 10 – лазер; 11 – блок управления; 12 – компьютер; 13 – привод для сканирования столика по оси Z.

В данной схеме (рисунок 4) можно выделить следующие основные компоненты:

- базовый микроскоп, оснащенный сканирующим столиком и системой автофокусировки;
- конфокальный модуль;
- осветительная система;
- блок управления, визуализации, формирования объемных изображений и документирования данных.

2.3 Дифференциальный термический анализ

2.3.1 Общие сведения о методах термического анализа

Термический анализ представляет научную дисциплину физической химии, направленную на изучение температурных зависимостей свойств различных материалов. Согласно формулировке ИЮПАК, методология термического анализа включает комплекс экспериментальных техник, позволяющих определять физико-химические параметры веществ при варьировании температурных условий. Измерения проводятся в режимах нагревания, охлаждения или при поддержании постоянной температуры, что дает возможность получать количественные характеристики исследуемых образцов.

Термический анализ позволяет определять фундаментальные характеристики веществ, включая массовые показатели, энтальпию, геометрические параметры, динамические свойства, температурные точки фазовых переходов и теплоту парообразования. Методика термического анализа, несмотря на широкий спектр измеряемых параметров, неспособна предоставить информацию о структурной организации исследуемых материалов. Практическая значимость метода подтверждается активным использованием в производственном контроле, научно-исследовательской деятельности, разработке лекарственных препаратов, создании полимерных соединений и изучении новых материалов.

Термический анализ как научное направление демонстрирует непрерывное совершенствование методологической базы и расширение сферы практического применения. Научно-исследовательские лаборатории регулярно внедряют инновационные аналитические комплексы, разрабатывают передовые методики исследований и открывают новые области практического использования термоаналитических методов.

Современные термоаналитические системы позволяют проводить комплексные исследования широкого спектра веществ различного

агрегатного состояния. Методология термического анализа успешно применяется при изучении пищевых продуктов, лекарственных средств, электронных компонентов, полимерных материалов, керамических изделий, органических и неорганических соединений, включая биологические образцы. Фундаментальный принцип термоаналитических исследований заключается в регистрации температурной зависимости физико-химических характеристик анализируемых образцов. Полученные экспериментальные данные позволяют изучать макроскопические закономерности поведения материи, включая равновесные термодинамические процессы, необратимые превращения и кинетические параметры реакций [16].

Существующие термические методы анализа материалов варьируются в соответствии с характеристиками исследуемых образцов:

- дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет регистрировать энергетические трансформации в веществе;
- термогравиметрический метод определяет динамику массы образца при температурном воздействии;
- дилатометрические измерения регистрируют линейные и объемные деформации материалов под влиянием тепла;
- газовольнометрический анализ отслеживает количественные и качественные изменения газообразных компонентов;
- метод измерения электропроводности регистрирует вариации электрического сопротивления веществ при нагреве или охлаждении.

Термический анализ материалов подразумевает многогранное исследование физико-химических свойств образцов. Регистрация изменений энергетических параметров, массовых характеристик и геометрических размеров осуществляется параллельно несколькими аналитическими методами. Многофакторное исследование поведения вещества при температурном воздействии раскрывает фундаментальные механизмы протекающих трансформаций.

Термический анализ с применением дифференциальных методик, зарекомендовал себя как ведущее направление в современных исследованиях. Многолетняя практика лабораторных испытаний подтвердила высокую эффективность данной методологии при проведении аналитических работ.

2.3.2 Теоретические основы метода дифференциального термического анализа (ДТА)

Дифференциально-термический анализ (ДТА), широко применяемый метод термографии, позволяет определять тепловые характеристики материалов путем измерения температурных различий между анализируемым веществом и эталонным образцом при синхронном изменении их теплового режима.

Термограммы дифференциально-термического анализа демонстрируют зависимость разности температур между анализируемым веществом и стандартным образцом. Стабильная температурная разница свидетельствует об отсутствии структурных трансформаций материала. Появление температурного градиента между исследуемым образцом и эталоном указывает на протекание физико-химических превращений.

Термические преобразования материалов подразделяются на процессы с поглощением тепловой энергии и реакции, сопровождающиеся теплоотдачей. Плавление, испарение, сублимация и структурная перестройка кристаллической решетки относятся к эндотермическим явлениям. Кристаллизация, сорбция молекул на поверхности, окислительные и восстановительные реакции характеризуются выделением тепла.

Регистрация температурной разницы позволяет фиксировать любые фазовые и химические превращения вещества. Количественную оценку изменения энтальпии материала можно провести путем измерения площади пиков термограммы ДТА.

Дифференциально-термический анализ демонстрирует разнообразные зависимости, отраженные графически на рисунке 5. Термоинертные материалы характеризуются горизонтальным расположением кривой,

обозначенной первой линией. Расхождения термофизических параметров между эталонным и исследуемым образцами приводят к наклонному положению второй линии. Третья линия отражает протекание единичной эндотермической реакции, завершающейся формированием продукта со сходными тепловыми показателями относительно эталона, что иллюстрирует четвертая линия. Смещение от начальной точки обусловлено несовпадением термических характеристик анализируемых веществ. Пятая линия демонстрирует дуплетное разделение пиков при близком расположении термических эффектов. Реакции, протекающие одновременно при идентичных температурных условиях, формируют единый размытый максимум меньшей интенсивности [12].

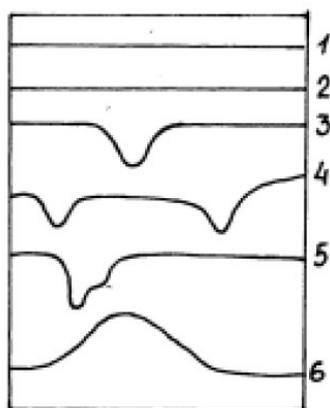


Рисунок 5 – Типы кривых ДТА

Дифференциальный термический анализ требует тщательного подбора эталонных материалов, сохраняющих стабильность при нагреве до заданных температурных показателей. Применение прокаленного оксида алюминия или оксида магния зарекомендовало себя при высокотемпературных измерениях, тогда как хлориды натрия и калия служат надежными эталонами в диапазоне до 500 градусов Цельсия.

Максимальное сближение теплофизических характеристик анализируемых веществ и эталонов позволяет получить достоверные

результаты измерений. Нагрев печи вызывает постепенное повышение температуры образцов с некоторым запаздыванием, обусловленным их теплоемкостью, до достижения температурного равновесия с рабочей камерой.

Разность температур между исследуемым веществом и эталоном изменяется вплоть до установления стационарного режима, характеризующегося стабильным сигналом. Стационарное состояние формирует базовую линию, отражающую различие теплоемкостей сравниваемых материалов.

Дальнейшее повышение температуры может спровоцировать фазовые переходы в исследуемом образце. Плавление вещества сопровождается замедлением скорости нагрева, что проявляется увеличением температурного дифференциала. Завершение процесса плавления приводит к восстановлению исходного температурного режима. График демонстрирует максимальную величину температурного дифференциала ΔT , представленного в части (б) рисунка 6.

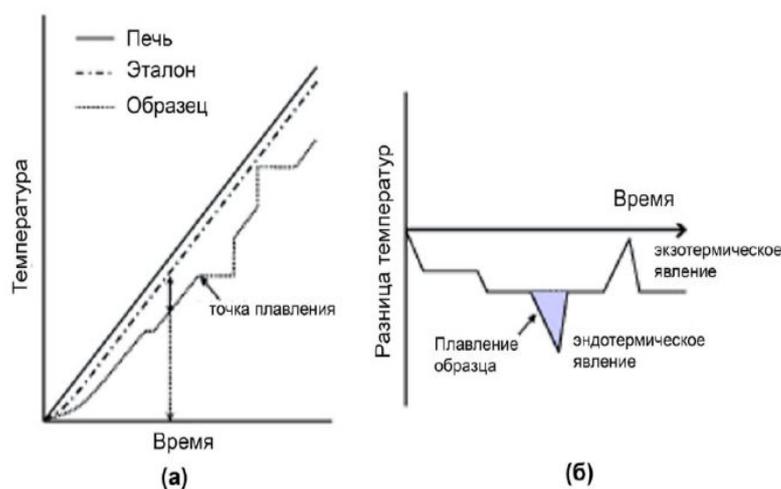


Рисунок 6 – Принципы измерения ДТА: (а) график изменения температуры печи, эталона и образца во времени; (б) график изменения разницы температур (ΔT) в зависимости от времени зарегистрированное дифференциальной термопарой.

Измерение данного параметра позволяет установить температурные характеристики переходных состояний и реакционную способность исследуемых образцов. Визуальное представление эндотермических процессов отражается отрицательными значениями на температурной шкале, а экзотермические изменения фиксируются положительными показателями [16].

2.3.3 Синхронный термоанализатор Shimadzu DTG-60H

Для изучения влияния габитуса кристаллов и морфологии поверхности электроосажденных никелевых покрытий на их реакционную способность, включая поведения никеля в агрессивной среде при повышенных температурах, был использован метод дифференциального термического анализа. Исследование проводилось с использованием прибора DTG60/60H который представлен на рисунке 7.



Рисунок 7 – Синхронный термоанализатор Shimadzu DTG – 60H

Этот прибор используется для термогравиметрического и дифференциально термического анализа, позволяя измерять изменения массы образца при его нагревании, охлаждении или поддержании постоянной температуры. Он применяется для исследования таких процессов как

окисление, термическая и термоокислительная стабильность, определение содержания влаги и летучих компонентов, анализ зольности и состава образцов. Также прибор используется для выявления температур фазовых переходов, изучения процессов разложения и старения материалов, оценки чистоты веществ и идентификации продукта по его теплофизическим характеристикам [17].

2.3.4 Описание оборудования необходимого для проведения дифференциального термического анализа

1. Нагревательные печи.

Конструкция нагревательных печей включает изолированный металлический корпус, оснащенный специальными нагревательными компонентами в рабочей области установки. Температурный режим дифференциально-термического анализа диктует выбор материалов для изготовления нагревательной системы. Производство термопар и нагревательных элементов требует применения разнообразных материалов, представленных в таблице 3, соответствующих эксплуатационным характеристикам оборудования.

Таблица 3 – Материалы для изготовления нагревательных элементов и термопар

| Температура, °С | Нагревательные элементы | Термопары |
|-----------------|-------------------------|-----------------------|
| Ниже 0 | – | Железо – константовая |
| 185...370 | Нихром | Медь – константовая |
| 1000 | Нихром | Хромель – алюмелевая |
| 1100 | Хромель | |
| 1200 | Молибден | |
| 1330 | Тантал | – |

Продолжение таблицы 3

| Температура, °С | Нагревательные элементы | Термопары |
|-----------------|--------------------------|---|
| 1400 | Платина с 10...20% родия | Платино – платинородиевая |
| 1500 | Платина с 10...20% родия | Молибден, тантал, ниобий, вольфрам и их сплавы. |
| 1800 | Родий | |
| 2000 | Электрографит | |
| 2800 | Вольфрам | |

Процесс дифференциально-термического анализа при отрицательных температурах требует применения криогенных веществ. Азот в жидком состоянии циркулирует внутри специализированной охлаждающей системы змеевидной конфигурации. Испарение криогенной жидкости в контуре охлаждающего блока обеспечивает необходимый температурный режим исследуемых образцов материала.

Дифференциально-термический анализ материалов требует создания специфической атмосферы внутри печного пространства. Кислородная среда обеспечивает протекание окислительных процессов, тогда как водородная атмосфера способствует восстановительным реакциям. Нейтральные условия достигаются путем заполнения рабочей камеры инертными газами, такими как аргон, азот или гелий. Методика допускает проведение измерений при повышенном давлении либо в вакуумированном пространстве.

2. Терморегуляторы.

Программная система терморегуляции печного оборудования функционирует благодаря термопарному датчику, размещенному непосредственно в нагревательной камере. Управляющий блок, включающий гальванометр прямого контакта, высокоточный потенциометр и

специализированные регуляторы температурного режима, координирует подачу электрической мощности к нагревательным элементам печи для достижения заданных параметров работы.

3. Термопары.

Датчики температуры термопарного типа функционируют благодаря генерации электродвижущей силы, измеряемой специализированными измерительными установками. Материалы, применяемые при изготовлении чувствительных элементов, должны сохранять химическую инертность к измеряемым средам. Производители используют защитные экраны из платины или кварцевого стекла, предотвращающие нежелательные реакции между компонентами термопары и анализируемым веществом. Технические характеристики материалов включают минимальные показатели теплоемкости и теплопроводности, гарантирующие точность измерений тепловых процессов. Производственный стандарт предусматривает использование проволоки с сечением от 0,2 до 0,4 миллиметров для создания термочувствительных элементов датчика.

4. Держатели образцов.

Лабораторные тигли и блоки служат специализированными контейнерами для размещения анализируемых веществ при проведении исследований. Химическая инертность материала емкостей выступает определяющим фактором при их изготовлении. Температурные характеристики и химические свойства исследуемых образцов диктуют выбор конструкционных материалов для изготовления тиглей.

Металлические емкости из сплавов никеля, платины, меди или серебра применяются при нагреве образцов до 1200 градусов Цельсия. Высокотемпературные исследования в диапазоне 1000–2000 градусов требуют использования графитовых или керамических тиглей на основе корунда.

Пониженная теплопроводность керамических материалов усиливает термический градиент между образцом и эталоном, повышая точность

дифференциальных измерений. Масса анализируемых веществ подбирается максимально малой для достижения оптимальных результатов исследования.

5. Регистрирующие приборы.

Высокоточные измерительные приборы для регистрации термических процессов требуют применения безынерционных механизмов записи данных. Методика термографических исследований базируется на использовании специализированного оборудования, включающего фоторегистрирующую аппаратуру. Пирометрические системы Курнакова разных модификаций совместно с дериватографами позволяют получать детальные термограммы исследуемых образцов. Дополнительное применение осциллографической техники при высокотемпературном дифференциально-термическом анализе существенно расширяет возможности измерений.

Современные разработки в области измерительного оборудования привели к внедрению автоматизированных систем с цифровыми регистраторами и электронными потенциометрами. Высокоточное оборудование нового поколения обеспечивает качественную регистрацию скоростных процессов с последующей компьютерной обработкой полученных результатов [12].

2.3.5 Методика проведения исследования методом ДТА

Исследование реакционной активности электроосажденных никелевых покрытий при повышенных температурах направлено на установление зависимости между кристаллической структурой, морфологическими характеристиками поверхности и химическим поведением материала.

1. Экспериментальная база включает комплекс аналитического оборудования:

- дифференциальный термический анализатор DTG60/60H;
- рентгеновская дифрактометрическая система Shimadzu XRD-7000;
- международная база дифракционных данных JCPDS;
- серия образцов никелевых покрытий с вариативной морфологией;
- лабораторные керамические тигли;

– кислородная атмосфера.

Методическое обеспечение позволяет провести детальный анализ структурных изменений и кинетики окислительных процессов при термической обработке исследуемых материалов.

2. Процесс подготовки тестовых элементов включал:

– точную механическую обработку никелевых покрытий различных морфологических структур, произвели вырезку дисковых заготовок, соответствующих параметрам внутренних диаметров используемых тиглей;

– последующий весовой контроль подтвердил идентичность массовых характеристик всех образцов, находящихся в диапазоне $m = (7,0 \pm 0,5)$ мг.

3. Методика термического анализа включала:

– размещение подготовленных проб в керамические тигли с последующей установкой в термоанализатор DTG60/60H;

- термическая обработка материалов осуществлялась при постепенном повышении температуры от стандартных условий до максимального значения 1100 °С, с фиксированным приростом 10 градусов в минуту;

– газовый поток через рабочую зону прибора поддерживался на уровне 35 миллилитров в минуту;

– достоверность полученных результатов подтверждалась серией из 10 параллельных измерений для каждой исследуемой пробы.

4. Методика исследования включала:

– комплексный анализ материалов с применением современного аналитического оборудования;

– рентгенофазовый и количественный анализ образцов проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-7000;

– идентификация кристаллических фаз осуществлялась путем сопоставления экспериментальных данных по интенсивности

дифракционных максимумов и межплоскостным расстояниям с эталонными значениями из картотеки JCPDS;

– степень окисления материалов определялась посредством количественного анализа фазового состава образцов до и после термической обработки на дифрактометре.

2.4 Рентгенофазовый анализ

2.4.1 Основные теоретические сведения

Главная цель рентгенофазового анализа – определить, какие фазы присутствуют в смеси, на основе изучения дифракционной картины, полученной от исследуемого образца. Наиболее широко используется порошковый метод благодаря своей простоте и универсальности. Постоянное совершенствование методики рентгенофазового анализа, улучшение конструкции рентгеновских камер и установок, а также широкое внедрение сменных электронных трубок способствовали активному применению этого метода в химических и технических лабораториях.

Рентгеновские камеры и дифрактометры отличаются способом фиксации дифракционной картины. В камерах изображение записывается на фотопленку, а в дифрактометрах используется различное оборудование для считывания – такие как сцинтилляционные, пропорциональные и полупроводниковые счетчики. Применение этих счетчиков, а также развитие фотографических методов (например, использование фокусирующих камер и монохроматоров) значительно повысили чувствительность фазового анализа и улучшили точность распознавания фаз, даже в сложных случаях.

Среди преимуществ рентгенофазового анализа можно выделить его высокую надежность и быстроту получения результатов. Это прямой метод, поскольку он не основывается на косвенных признаках и сравнении с эталонами, а позволяет напрямую определить кристаллическую структуру вещества – важнейшую характеристику каждой фазы. Кроме того, для анализа

требуется минимальное количество материала, его можно проводить без повреждения образца или изделия. Также метод позволяет количественно оценить содержание различных фаз в смеси [8].

Количественный рентгеновский анализ используется для определения долевого содержания фаз в материале. Кроме того, он позволяет вычислить средние размеры кристаллов и зерен, определить функции распределения их по размерам. Анализ профиля дифракционных линий дает возможность оценить внутренние напряжения и выявить их по смещению положения линий. Также количественный анализ применяется для изучения текстуры, то есть выявления предпочтительной ориентации кристаллов в образце. Основой метода служит зависимость интенсивности дифракционного отражения от содержания конкретной фазы, в исследуемой смеси.

Качественный рентгенофазовый анализ направлен на определение кристаллических фаз, присутствующих в образце. Это достигается путем сопоставления характерных для каждой фазы межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей дифракционных линий, полученных из рентгеновского спектра [2].

2.4.2 Дифрактометр Shimadzu Maxima XRD-7000S

На рисунке 8 изображен рентгеновский дифрактометр Shimadzu Maxima XRD-7000S.



Рисунок 8 – Рентгеновский дифрактометр Shimadzu Maxima XRD-7000S

С помощью данного дифрактометра определялся фазовый состав и ориентировочное количественное соотношение компонентов в образцах полученных никелевых покрытий, и оценивалась степень окисления образцов по изменению фазового состава после нагревания.

Принцип работы дифрактометра заключается в явлении дифракции рентгеновского излучения на атомных плоскостях кристаллической решетки исследуемого материала. Рентгеновский пучок, направляемый от источника, отражается от определенных кристаллографических плоскостей атомов и фокусируется на входное отверстие детектора. Полученное угловое распределение отраженных импульсов (для выделения возникающих Брэгговских отражений от различных кристаллографических плоскостей) фокусируется с помощью сцинтилляционного детектора, который регистрирует количество отраженных рентгеновских импульсов [15].

Выводы по второму разделу

Таким образом, методом электролитического осаждения, были получены объекты исследования в виде никелевых покрытий, состоящих из конусообразных кристаллов, выращенных на поверхности сетки из нержавеющей стали. Для проведения детального исследования морфологии поверхности, полученных образцов, использовались сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma и лазерный сканирующий микроскоп Olympus LEXT OLS 4000. Влияние морфологии поверхности, полученных покрытий, на термореакционную способность определяли методом дифференциального термического анализа, используя синхронный термоанализатор Shimadzu DTG – 60H. Изменение фазового состава в процессе нагревания образцов в кислороде определяли при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu Maxima XRD-7000S.

3 Результаты исследований

В разделе три, описаны результаты проведенных исследований и представлены электронно–микроскопические снимки полученных никелевых покрытий, а также термограммы и рентгенограммы по результатам дифференциального термического и фазового анализа.

3.1 Результаты микроскопических исследований морфологии поверхности никелевых покрытий, полученных методом электроосаждения

Электрохимическое формирование никелевых покрытий осуществлялось методом катодного осаждения в присутствии щелочных добавок, результатом которого стало образование поверхностной структуры с выраженной конической морфологией кристаллов.

Морфологические характеристики никелевых покрытий, нанесенных методом электроосаждения без применения хлоридных добавок в растворе электролита (контрольные образцы), демонстрируют мелкозернистую структуру без существенного рельефа поверхности. Микроскопический анализ поверхностного слоя никелевых покрытий, сформированных на микросетчатом каркасе из нержавеющей стали, проводился посредством сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора Carl Zeiss Sigma, визуализация полученных результатов представлена на рисунке 9.

Микрофотографии поверхностных слоев никелевых покрытий, изображенные на рисунке 10, демонстрируют значительные структурные изменения после добавления хлорида натрия в электролитический раствор. Морфологический анализ выявляет формирование специфического рельефа (рисунок 10 а), характеризующегося наличием кристаллических образований

конической формы с ярко выраженной пентагональной симметрией (рисунок 10 б).

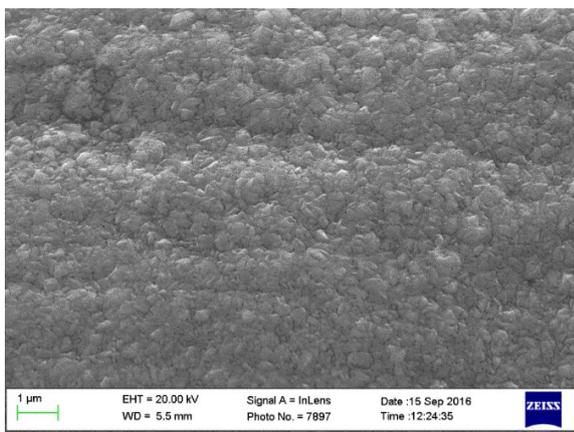
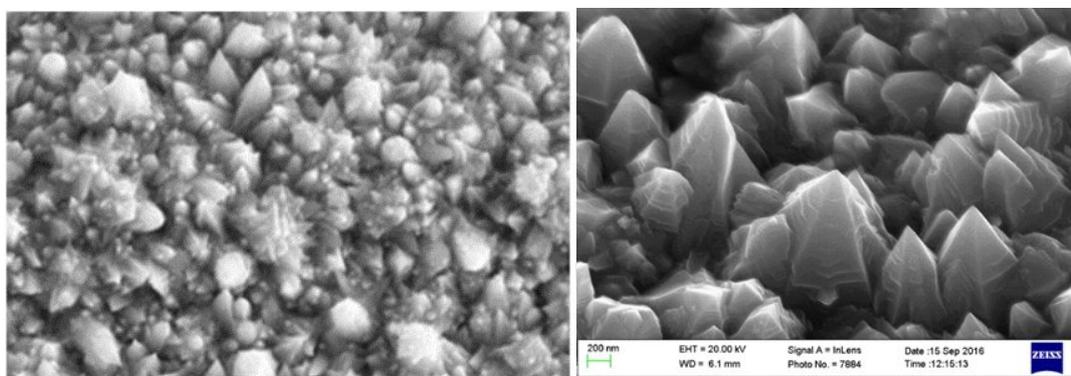


Рисунок 9 – Микрофотография никелевого покрытия полученный из чистого электролита (покрытие контрольного образца)

Электронно–микроскопические исследования (рисунок 11) образцов, полученных с добавлением хлорида калия в электролитический раствор, демонстрируют модифицированный рельеф поверхности покрытий. Морфологический анализ выявляет присутствие кристаллических структур конусообразного габитуса, характеризующихся повышенной степенью гомогенности распределения (рисунок 11 а) по сравнению с покрытиями, синтезированными при использовании хлорида натрия в качестве электролитической добавки (рисунок 10 а).

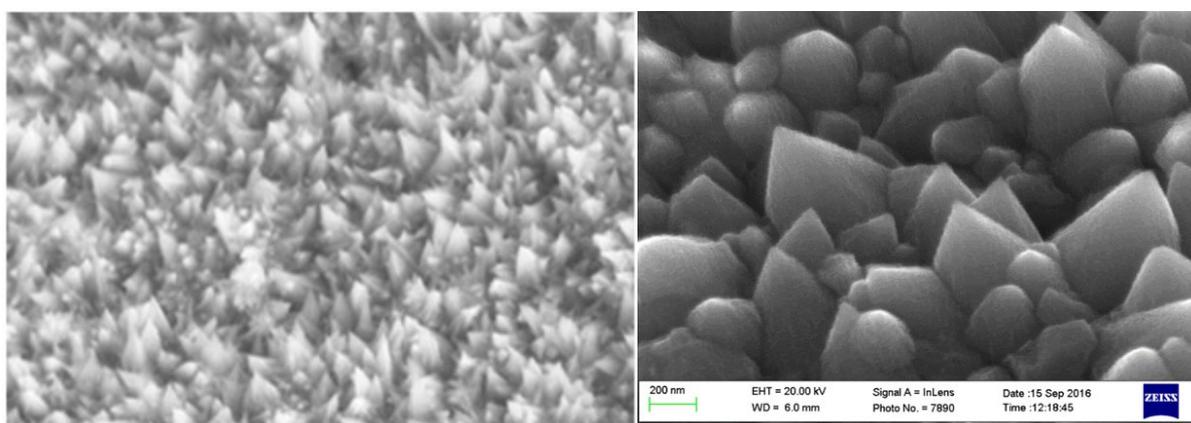


а

б

Рисунок 10 – Микрофотография никелевого покрытия полученного с добавлением хлорида натрия при разных увеличениях

«Детальные микроскопические исследования показали, что введение в исходный электролит хлорида калия позволяет получать покрытие, практически на 100 % состоящее из конусообразных кристаллов. Из них порядка 40 % кристаллов у основания в поперечном направлении имеют наноразмеры» [13].



а

б

Рисунок 11 – Микрофотографии никелевого покрытия полученного с добавлением хлорида калия при разных увеличениях

«Определение площади поверхности никелевых покрытий на лазерном сканирующем микроскопе показало, что введение в электролит добавок в виде солей щелочных металлов позволяет не только изменить габитус кристаллов никеля в покрытии, но и увеличить площадь его поверхности» [13].

Сканирующая электронная микроскопия позволила определить средние геометрические параметры никелевых конусов, сформированных в исследуемых покрытиях. Диаграмма, представленная на рисунке 12, демонстрирует корреляцию между типом введенной в электролит добавки и

размерными характеристиками конусообразных кристаллических структур покрытия.

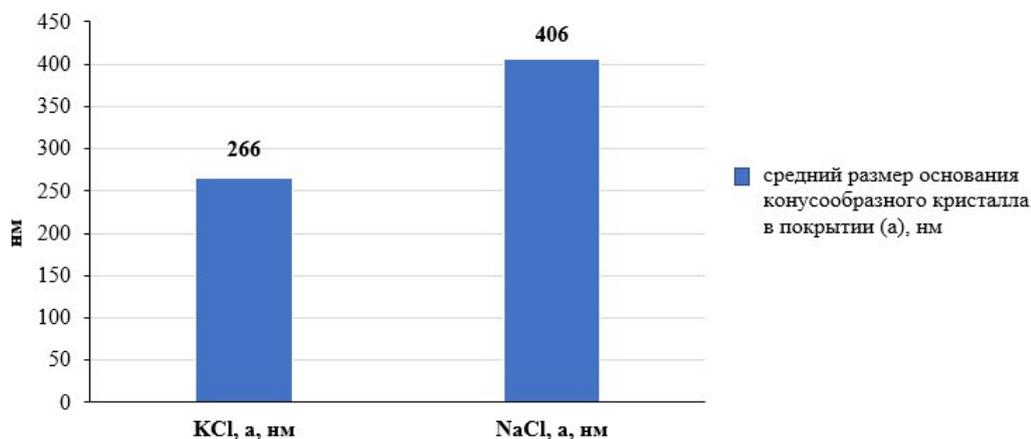


Рисунок 12 – Диаграмма среднего размера кристаллов никеля в покрытии при разных добавках в электролит.

Оценка соотношения высоты конуса к размеру его основания представлена на рисунке 13. Результаты исследования демонстрируют, что добавление хлорида калия оказывает влияние на эти параметры и приводит к увеличению площади поверхности покрытия благодаря выраженной анизотропии роста кристаллов. Следовательно использование хлорида калия позволяет создавать покрытия с более мелкими кристаллами, которые имеют конусообразную форму и средний размер в диапазоне 300–400 нм.

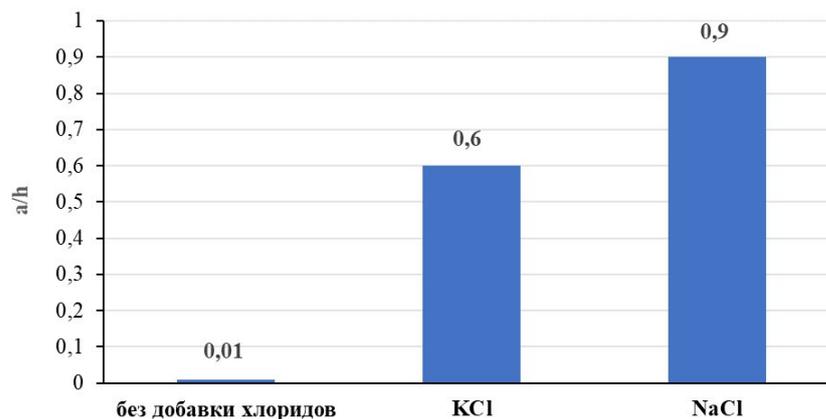


Рисунок 13 – Диаграмма отношения линейных размеров конусов в покрытиях разной морфологии

Таким образом, методом электроосаждения на микросетки из нержавеющей стали были получены три вида никелевых покрытий с существенной отличающейся морфологией поверхности. Далее были проведены исследования таких покрытий в температурных полях.

3.2 Результаты исследований никелевых покрытий методом дифференциального термического анализа

По результатам дифференциального термического исследования были получены термограммы, которые представлены на рисунках 14–16. На графике контрольного образца, изображенного на рисунке 13, во всем диапазоне температур отсутствуют пики теплопоглощения и тепловыделения.

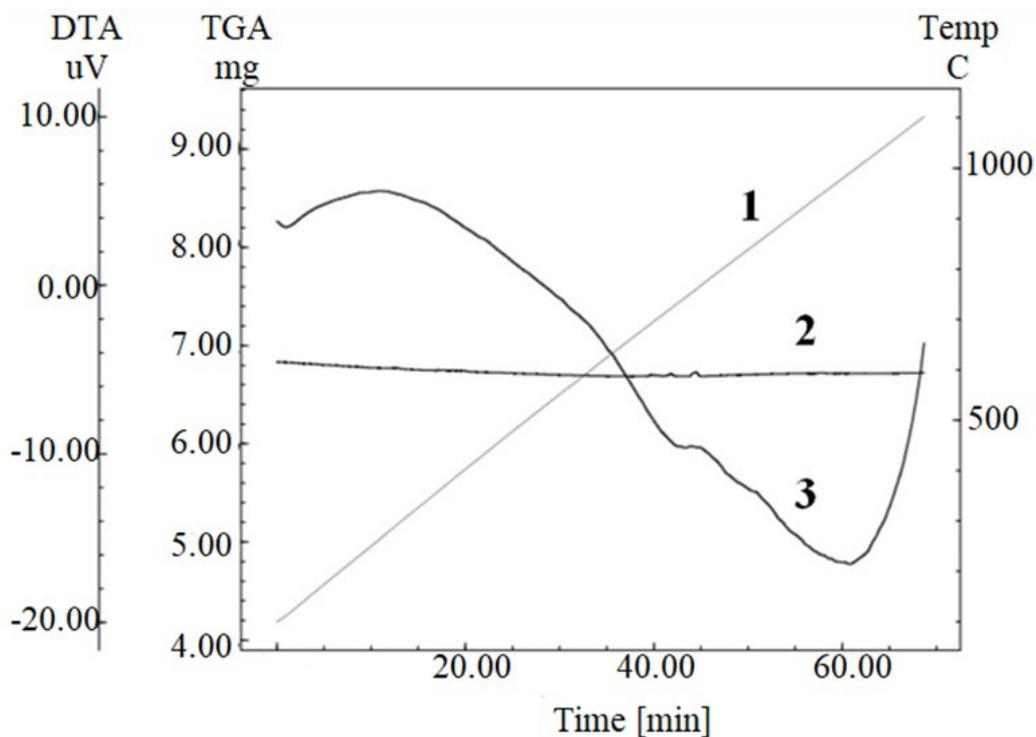


Рисунок 14 – Термограмма после отжига микросеток с никелевым покрытием, полученным из чистого электролита, в кислороде. 1 – график изменения температуры в камере прибора; 2 – график изменения массы исследуемых образцов в процессе нагревания; 3 – кривая ДТА

У образца полученного из электролита с добавлением хлорида натрия, зафиксированы два пика: эндотермический в интервале температур 600–710 °С и экзотермический в диапазоне примерно 810–870 °С (рисунок 14).

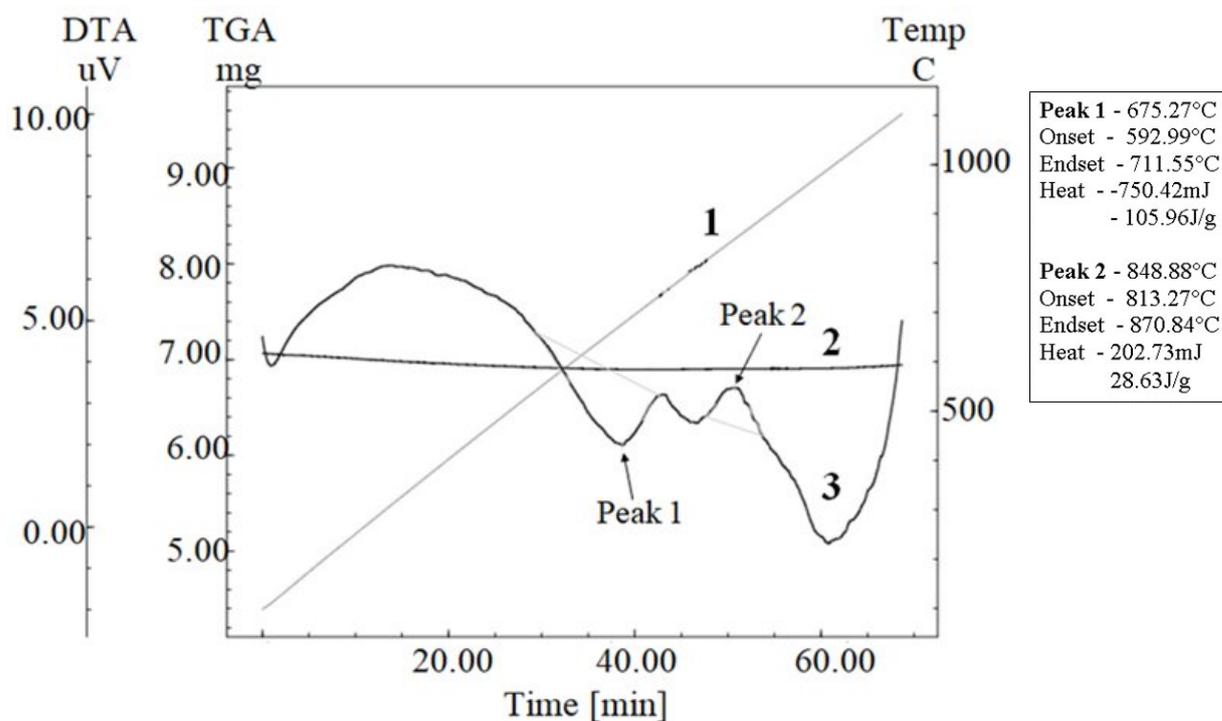


Рисунок 15 – Термограмма после отжига микросеток с никелевым покрытием, полученным с добавлением хлорида натрия, в кислороде. 1 – график изменения температуры в камере прибора; 2 – график изменения массы исследуемых образцов в процессе нагревания; 3 – кривая ДТА.

У образца сформированного из электролита с хлоридом калия, так же наблюдаются два аналогичных пик, но они смещены в область более высоких температур: эндотермический в пределах 630–740 °С, экзотермическим в диапазоне 830–880 °С (рисунок 15).

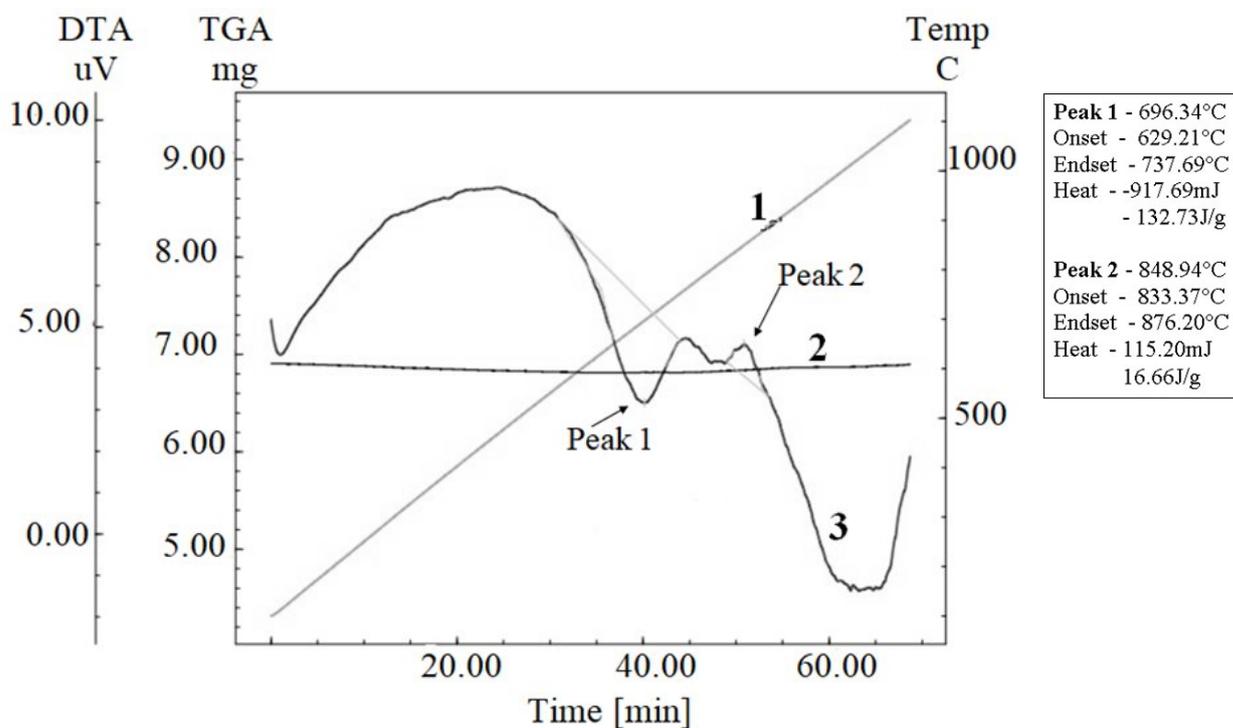


Рисунок 16 – Термограмма после отжига микросеток с никелевым покрытием, полученным с добавлением хлорида калия, в кислороде. 1 – график изменения температуры в камере прибора; 2 – график изменения массы исследуемых образцов в процессе нагревания; 3 – кривая ДТА.

3.3 Результаты исследований никелевых покрытий методом рентгенофазового анализа

Дифрактограммы, представленные на рисунке 17, демонстрируют характерные пики фазового состава для всех трех типов покрытий. Наблюдаются пики характерные для никеля и оксида никеля.

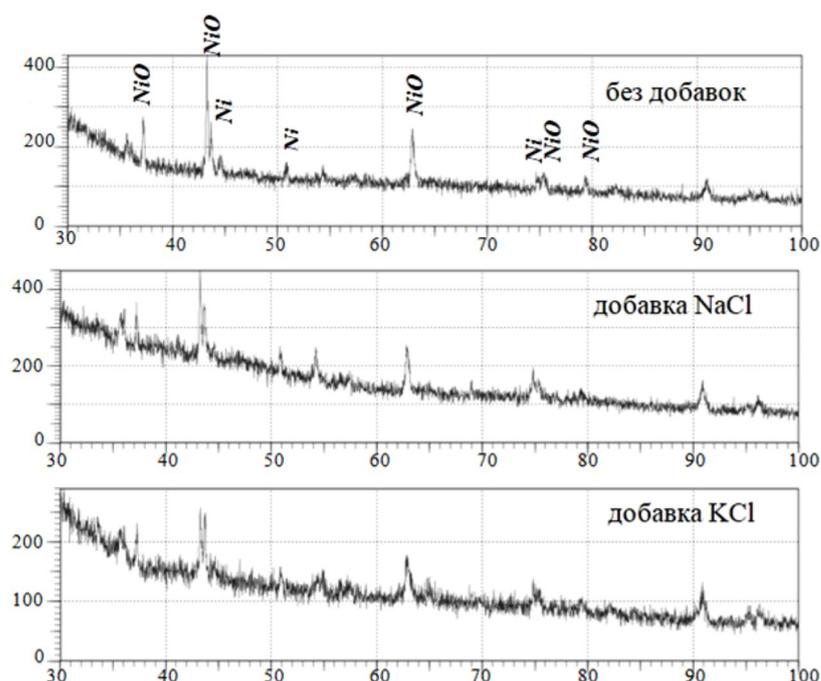


Рисунок 17 – Рентгенограммы никелевых покрытий после дифференциально-термического анализа

Анализ полученных данных демонстрирует существенное изменение фазового состава контрольного покрытия, где степень окисления никеля достигла 53%, в то время как образцы, полученные при использовании электролитов с добавками, характеризуются меньшей степенью окисления - 17% для NaCl-содержащего электролита и 39% для образцов с добавкой KCl [13].

Выводы по третьему разделу

Модификация морфологии кристаллических структур и регулирование их параметров в никелевых гальванических покрытиях достигается путем оптимизации режимов электролитического осаждения либо введением специфических ингибирующих добавок в состав электролитического раствора.

Исследование терморегулируемого поведения образцов посредством дифференциально-термического анализа в кислородной среде выявило

характерную двухпиковую структуру. Начальный пик свидетельствует о процессе рекристаллизации происходящем в никелевых покрытиях с одновременным высвобождением значительных упругих напряжений, связанных с высокой концентрацией в покрытиях дефектов ростового происхождения. Последующий пик (рисунки 15 и 16) указывает на селективную хемосорбцию, вследствие которой окислительная реакция никеля протекала стремительно в узком температурном диапазоне, сопровождаясь резким энтальпийным скачком, после чего наблюдалось существенное снижение скорости реакции. Результирующая интенсивность окисления никелевого покрытия исследуемых образцов (по сравнению с контрольным образцом, полученным при электроосаждении никеля из чистого электролита) продемонстрировала значительно меньшие показатели.

Таким образом, исследования термореакционных свойств электроосажденных никелевых покрытий выявили значительное снижение активности покрытий с микро- и наноконусами в интервале температур от 500 °С до 900 °С относительно контрольных образцов.

Заключение

Данная выпускная квалификационная работа была посвящена исследованию влияния морфологии поверхности электролитического никеля на его терморреакционную способность.

В процессе выполнения работы был проведен анализ научных публикаций, который показал, что значительная часть современных исследований направлена на создание никелевых покрытий с развитой морфологией, которые демонстрируют уникальные свойства: супергидрофобность, улучшенные магнитные характеристики. Так же они проявляют повышенные каталитические свойства. Но, поскольку катализ, может быть, низкотемпературный и высокотемпературный, было выявлено, что именно для высокотемпературного катализа такие покрытия не были тщательно исследованы, что подтверждает актуальность данного исследования.

Поэтому в данной работе методом электроосаждения, на подложке из нержавеющей стали, путем добавления в исходный электролит хлорида натрия и хлорида калия, были получены такие покрытия. Морфология поверхности которых была детально исследована методами сканирующей электронной и лазерной конфокальной микроскопии. Так же был определен фазовый состав при помощи порошкового рентгенофазового дифрактометра. Терморреакционная способность была выявлена методом дифференциального термического анализа.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что никелевые покрытия, полученные методом электроосаждения и состоящие из кристаллов в форме микро- и наноконусов, проявляют более низкую терморреакционную активность по сравнению с контрольным образцом. Даже при нагревании до 1100 °С их устойчивость сохраняется, что расширяет возможности их применения в качестве катализаторов, эффективно работающих при высоких температурах.

Список используемой литературы

1. Антихович И. В., Крупник С.М., Черник А.А., Жарский И. М. Электрохимическое осаждение никелевых покрытий из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме // Химия и технология неорганических веществ. Труды БГТУ. 2012. №3. С. 8–12.
2. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ // Новосибирск: Наука, 1986. С. 201.
3. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А, Грызунов А.М., Денисова А.Г. Эволюция формирования никелевых покрытий с анизотропной структурой // В сборнике: 60 Международная научная конференция " Актуальные проблемы прочности ". 2018. С. 303–305.
4. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов // Лаборатория знаний. Пер. с англ. – 2-е изд., электрон. 2020. 441с.
5. Газенаур Е.Г., Кузьмин Л.В., Крашенин В.И. Методы исследования материалов // Учебное пособие. Кемеровский государственный университет. 2013. 336 с.
6. Жеребцов Д.А., Толстогузов Д.С., Штин С.В. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих жидкие кристаллы // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. 2017. Т. 17. № 2. С. 108–118.
7. Зеер Г.М., Фоменко Г.М., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения // Журнал СФУ. Химия 2009. С. 287–293.
8. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, –1976. – 232 с.
9. Линник А.И., Прудников А. М., Шалаев Р.В., Варюхин В.Н., Костыря С.А., Бурховецкий В.В. Синтез и магнитные свойства наноколонарных пленок никеля, осажденных в аргон-азотной атмосфере // Письма в журнал технической физики. 2012. Т. 38. № 11. С. 5–13.

10. Лежнев Э.И., Попова Э.И., Кузьмин С.В., Слащев С.М. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия: принципы, устройство, применение (часть1) // Научное приборостроение, 2001, том 11, №2, с. 3–20.

11. Матвеева Н.С., Грызунова Н.Н., Ясников И.С. Особенности формирования пентагональных микрокристаллов никеля в сплошных электроосажденных покрытиях при избирательном ингибировании роста их отдельных граней // Физика твердого тела. 2022. Т. 63. № 12. С. 2178–2184.

12. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования материалов // Учеб. пособие. 2-е изд. Перераб. и доп. – Братск: Изд-во БрГУ. 2011. 139 с.

13. Матвеева Н.С., Грызунова Н.Н. Особенности терморреакционной способности электролитических никелевых покрытий с различной морфологией поверхности // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 2. С. 67–75.

14. Останин Н.И., Трофимов А.А., Останин Т.Н., Шнайдер Е.А. Электроосаждение никелевых покрытий с развитой поверхностью в диффузионном режиме // Фундаментальные исследования. 2017. № 5. С. 61–65.

15. Описание типа средства измерений. Дифрактометр Shimadzu Maxima XRD–7000S [электронный ресурс] - <https://www.ktopoverit.ru/prof/opisanie/48288-11.pdf> (дата обращения 18.05.2025)

16. Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В. Методы термического анализа. Практикум // СПб: Университет ИТМО. 2021. 152 с.

17. Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma [электронный ресурс] – Режим доступа: – https://www.tltsu.ru/science-and-innovation/scientific-innovative-activity/equipment-science/skaniruiushhii_elektronnyi_mikroskop_zeiss_sigma?ysclid=mc5xeg6ssj844105031 (Дата обращения 14.03.2025)

18. Синхронный термоанализатор Shimadzu DTG – 60H [электронный ресурс] – [https://www.tltsu.ru/science-and-innovation/scientific-innovative-activity/equipment-](https://www.tltsu.ru/science-and-innovation/scientific-innovative-activity/equipment-science/sinxronnyi_thermoanalizator_shimadzu_dtg_60h?ysclid=mc5xhcdgd0425990914)

[science/sinxronnyi_thermoanalizator_shimadzu_dtg_60h?ysclid=mc5xhcdgd0425990914](https://www.tltsu.ru/science-and-innovation/scientific-innovative-activity/equipment-science/sinxronnyi_thermoanalizator_shimadzu_dtg_60h?ysclid=mc5xhcdgd0425990914) (Дата обращения 20.03.2025)

19. Сканирующий конфокальный микроскоп Olympus LEXT OLS4000 [электронный ресурс] – https://www.tltsu.ru/science-and-innovation/scientific-innovative-activity/equipment-science/olympus_lext_ols4000?ysclid=mc5xj3akna754896487 (Дата обращения 22.03.2025)

20. Тодаев М.Т., Юртов Е.В. Получение наноструктурированных покрытий с использованием жидких кристаллов в качестве темплата // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6 (155). С. 67–69.

21. Тодаева М.Т., Юртов Е.В. Использование жидких кристаллов на основе BRIJ C10 для получения наноструктурированных никелевых покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6 (165). С. 120–122.

22. Федотова Е.В., Упорова Н.С. Методические особенности температурной калибровки прибора ДТА // В сборнике: XXX Зимняя школа по химии твердого тела. Материалы. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации; Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики; Уральское отделение Российской академии наук. 2021. С. 104–105.

23. Hang T., Ling H., Hu A., Li M. Growth mechanism and field emission properties of nickel nanocones array fabricated by one-step electrodeposition // Journal of the Electrochemical Society. 2010. Т. 157. № 12. С. D624–D627.

24. Hang Tao, Li Ming, Fei Qin, Mao Dali. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. Article number 035201. DOI: 10.1088/0957-4484/19/03/035201.

25. Hang T., Hu A., Ling H., Li M., Mao D. Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition // *Applied Surface Science* 256. 2010. C. 2400–2404.
26. Khorsand S., Raeissi K., Ashrafizaden F. Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process // *Applied Surface Science*. 2014. T. 305. C. 498-505.
27. Lee Ja.M., Jung K.K., Ko J.S. Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure // *Journal of Materials Science*. 2016. T. 51. № 6. C. 3036–3044.
28. Lee Jae Min, Jung Kyung Kuk, Lee Sung Ho, Ko Jong Soo. One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as capping reagent. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 369, pp. 163–169.
29. Morozov M.V., Mansurov R.N., Drobyshev S.V. Synthesis of nickel nanostructured microfibers to increase the electrochemical activity of nickel electrodes // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2023. T. 8. № 4. C. 260–269.
30. Nagaura T., Takeuchi F., Yamauchi Y., Wada K., Inoue S. Fabrication of ordered Ni nanocones using a porous anodic alumina template // *Electrochemistry Communications*. 2008. T. № 5. C. 681–685.
31. Salehikahrizangi P., Raeissi K., Karimzadeh F., Calabrese L., Patane S., Proverbio E. Erosion-corrosion behavior of highly hydrophobic hierarchical nickel coatings. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 558, pp. 446–454.
32. Xiang Tengfei, Chen Depeng, Lv Zhong, Yang Zhiyan, Yang Ling, Li Cheng. Robust superhydrophobic coating with superior corrosion resistance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 798, pp. 320–325.
33. Yao Chen-zhong, Wei Bo-hui, Meng Li-xin, Hu Xiaohua, Yao Ji-huan, Cui Ke-yong. Template-Free Electrochemical Deposition and Characterization of Ni Nano/Microrod Arrays. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 7, pp. 425–430.

34. Zou R., Zhou Y., Wang J., Li Y., Gu L., Wang Y. Electrochemical approach towards the controllable synthesis of nickel nanocones based on the screw dislocation // *Applied Nanoscience*. 2020. T. 10. № 5. C. 1625–1638.

35. Zou R., Wang J., Li Y., Gu L., Xiang S., Wang Y. Dialectical observation of controllable electrodeposited Ni nanocones the unification of local disorder and overall order // *Nanoscale Research Letters* 2020. T. 15. № 1. C. 91.

36. Zuhlke C.A., Anderson T.P., Alexander D.R. Fundamentals of layered nanoparticle covered pyramidal structures formed on nickel during femtosecond laser surface interactions // *Applied surface science*. 2013. 283. C. 648 – 653.