

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)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
(код и наименование направления подготовки)

Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения материалов в изделиях  
(направленность (профиль))

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему «Влияние добавки в электролит углеродных нанотрубок на структуру и свойства электролитического никеля»

Студент

А.А. Костюченков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

д.ф. – м.н., доцент, Н.Н. Грызунова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Основные понятия гальванотехники. Электролитические покрытия	7
1.1 Основы электролитического осаждения металлов.....	7
1.2 Оборудование. Подготовка операций.....	14
1.3 Электролитические покрытия.....	15
1.4 Электролитическое никелирование. Свойства никелевых покрытий.....	17
1.5 Виды никелевых покрытий. Области применения.....	22
1.6 Влияние параметров осаждения на свойства никелевых покрытий.....	24
1.7 Выводы по первой главе.....	26
Глава 2. Углеродные нанотрубки – типы, свойства, применение и перспективы применения в гальванике.....	28
2.1 Основные понятия и определения.....	28
2.2 Некоторые свойства углеродных нанотрубок.....	31
2.3 Типы, свойства и способы получения углеродных нанопорошков.....	34
2.4 Анализ УНТ, производимых в России и за рубежом.....	34
2.5 Возможности использования УНТ в процессе гальванического осаждения.....	35
2.6 Мировая практика электроосаждений с применением углеродных нанотрубок.....	36
2.7 Выводы по второй главе.....	56
Глава 3. Методика приготовления модифицированного электролита и методы исследования его свойств. Методы исследования морфологии поверхности электроосажденного никеля.....	58
3.1 Методика приготовления электролита для электроосаждения никелевых покрытий с добавкой суспензии с углеродными нанотрубками.....	58
3.2 Методика определения вязкости и кислотности электролитов.....	59
3.3 Микроскопический метод исследования морфологии поверхности электроосажденного никеля.....	61

3.4 Выводы по третьей главе.....	62
Глава 4. Электроосаждение. Подготовка образцов. Результаты электроосаждения никеля из электролита, модифицированного углеродными нанотрубками.....	64
4.1 Выводы по четвертой главе .....	72
Заключение .....	73
Список используемой литературы .....	75

## Введение

Гальванические покрытия востребованы во многих отраслях промышленности, ювелирном деле. Получаемые покрытия должны обладать соответствующими свойствами, подходящими для различных эксплуатационных, экономических и дизайнерских задач. Можно выделить основные свойства покрытий необходимых в промышленных образцах, такие как: износостойкость, коррозионностойкость, высокая твердость, малопористость. Для ювелирного дела, важным является возможность придания блеска или матовости поверхности.

В гальванике можно выделить один из перспективных видов нанесения металлических покрытий - электрохимический. С учетом постоянной необходимости качественных покрытий в промышленности, существует тенденция на поиск новых способов улучшения функциональных характеристик покрытий. Один из таких способов — это модификация электролитов с помощью различных видов наноматериалов. Существует большой спектр различных наноматериалов, применяющихся при электроосаждении. Ими могут быть: углеродные наноматериалы, карбиды, оксиды, нитриды, различные металлы и сплавы. Данные материалы вводятся в состав электролитов и осаждаются совместно с металлами покрытия, что приводит к изменениям свойств покрытия.

Рассматриваемый способ быстро развивается и проходит множество различных исследований по всему миру. Первые исследования по этой теме, начали проводиться в Японии в 1995 году, а после к ней присоединились страны ЕС, США и Россия. Результаты экспериментов показали, что существует тенденция к улучшению качественных показателей покрытий.

Актуальность работы

Электролитическое осаждение за счет высокой адгезии к основному металлу находит широкое применение в промышленности, а значит лабораторное получение покрытий с улучшенными свойствами методом модификации электролита углеродными нанотрубками, может привести к внедрению данного метода в производство.

Развитие нанотехнологий привело к тому, что в гальванике начали применять различные наноматериалы для модификации электролитов, с целью улучшить качественные свойства покрытий, но исследований влияния углеродных нанотрубок в процессах никелирования крайне мало, что способствует повышению актуальности исследований по данной теме.

Целью диссертационного исследования является – получение модифицированных электролитических никелевых покрытий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ российских и зарубежных научных работ по выбранной теме, сформулировать актуальность работы;
2. Отработать методику приготовления электролита для электроосаждения никелевых покрытий
3. Освоить методику подготовки образцов
4. Освоить методику электрохимического осаждения никеля из растворов электролита;
5. Исследовать морфологию поверхности никелевых покрытий
6. Сформулировать выводы

Объектом данного исследования являются никелевые покрытия

Предметом настоящего исследования является влияние углеродных нанотрубок на свойства и структуру никелевых покрытий

Апробация работы: XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физика-химия и технология

неорганических материалов», Москва, 2019; По результатам исследований было опубликовано две научных работы.

Магистерская диссертация изложена на 77 страницах, содержит 36 рисунков, 10 таблиц, 32 используемых источников. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы.

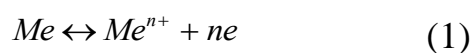
# Глава 1. Основные понятия гальванотехники.

## Электролитические покрытия

### 1.1 Основы электролитического осаждения металлов

Процесс, при котором происходит разрушение металлов при взаимодействии со средой, называется коррозией, согласно ГОСТ 5272-68 [1]. Взаимодействия могут быть как химические, электрохимические или биологические. На металле, находящемся в контакте с электропроводной жидкостью, возникает электрический потенциал, который измеряется по отношению к потенциалу водородного электрода, принятому за нуль.

Электрический заряд на металле образуется в результате перехода металла в раствор в виде положительно заряженного иона (катиона), а сам металл приобретает поэтому отрицательный заряд; возможен и обратный процесс, т. е. адсорбция катионов поверхностью металла, заряжающих металл положительно. Между металлом и его катионом наступает равновесное состояние, которое можно представить в следующем виде:



Если два металла, имеющих различные потенциалы, соединить в одну электрическую цепь, то получится система, называемая гальваническим элементом; в этом случае равновесие нарушается и более отрицательный электрод растворяется, посылая электроны к более положительному электроду.

Электрохимическая коррозия протекает по схеме гальванического элемента. Процесс с водородной деполяризацией характерен для растворения металла в кислой среде (рисунок 1 а), процесс с кислородной деполяризацией протекает при атмосферной коррозии, когда кислород и влага являются основными факторами коррозии (рисунок 1 б).

Для оценки свойств металла, определяющих его электрохимическое поведение, можно пользоваться стандартным потенциалом, который возникает

при погружении металла в раствор его соли, содержащей 1 грамм-ион данного металла в 1 л раствора [13].

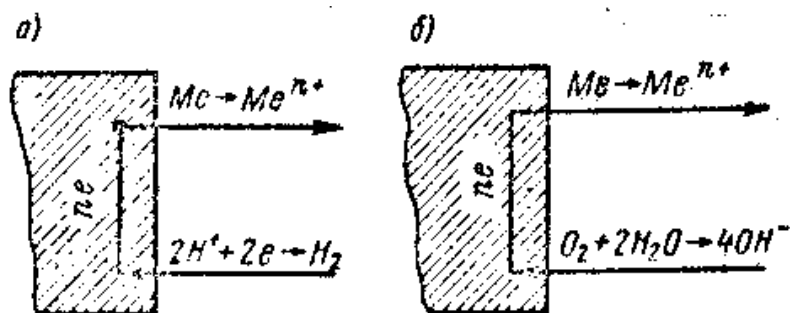


Рисунок 1 - Схема процесса электрохимической коррозии:  
а—водородная деполяризация; б — кислородная деполяризация [13]

В том случае, если концентрация растворов отличается от нормальной  $\left(1 \frac{г \cdot экв}{л}\right)$ , потенциал  $\varphi$  с некоторым приближением можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0.059}{z} \lg[Me^{n+}], \quad (2)$$

где  $\varphi_0$  — стандартный потенциал;  $z$  — валентность иона;  $Me^{n+}$  — концентрация ионов металла, г-экв/л.

Для определения коррозионных свойств металлов можно использовать их потенциалы в пресной и морской воде (таблица 1).

Таблица 1 – Значения потенциалов никеля при различных условиях

Металл	Потенциал, В, в воде	
	пресной (рН 6,0)	морской (рН 7,5)



Никель	+0,118	+0,046
--------	--------	--------

На скорость коррозии металла кроме электродного потенциала влияют также состав среды, ее электропроводность и наличие структурных неоднородностей в металле. В таблице 2 представлены данные о коррозионной устойчивости металла в различных растворах.

Таблица 2 – Информация о коррозионной устойчивости никеля

Металл	Влажный воздух без солей	Морская вода	NaOH		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl		HNO <sub>3</sub>	
			холодная	горячая	холодная	горячая	холодная	горячая	холодная	горячая
Никель	4	4	3	2	2	1	1	1	1	1
<i>Условные обозначения: 1 – растворяется; 2 – корродирует; 3 – медленно корродирует; 4 – стоек</i>										

В конструкциях приборов и машин помимо сведений о коррозионной устойчивости металлов следует учитывать контакт различных металлов между собою, руководствуясь таблицей 3, в которой представлены допустимые и недопустимые контакты между металлами. Знаком плюс отмечены допустимые пары, а знаком минус — недопустимые.

Таблица 3 – Допустимые и недопустимые контакты между металлами

Металл	Серебро, золото, палладий	Хромоникелевая сталь	Хром	Медь и ее сплавы	Никель	Олово и его сплавы	Титан	Хромоникелевая сталь	Углеродистая сталь	Кадмий и цинк	Алюминий оксидированный	Алюминий	Магний
Никель	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-

При выборе металлических покрытий для защиты от коррозии принимают во внимание следующие факторы: создание допустимых пар металлов в конструкциях изделий; применение металлического покрытия с более отрицательным потенциалом, чем основной металл (анодные покрытия); условия эксплуатации изделия; функциональное назначение покрытий. Вид и толщину покрытия выбирают по ГОСТ 9.303—84, ГОСТ 9.306-85 [2-3].

Процесс электролиза характеризуется несколькими параметрами, один из которых – плотность тока на катоде и аноде. Плотность тока – отношение силы тока к площади электрода, выражается в амперах на квадратный метр. Процесс электролиза описывается I и II законом Фарадея [14].

Согласно I закону количество вещества, выделившегося на катоде прямо пропорционально пройденному через него электричества. Для Анода тоже самое, только вещество растворяется.

Согласно II закону выделение веществ пропорционально их химическим эквивалентам при прохождении равного количества электричества через растворы электролитов.

Количество электричества – произведение силы тока на время. Выражается числом кулонов или ампер часов

Количество электричества, представляющее собой произведение силы тока на время, выражается числом кулонов (кулон = ампер \* секунду) или ампер часов.

Электрохимический эквивалент – количество вещества, выделяющиеся на электроде при прохождении через электролит одного кулона или ампер часа.

Значения никелевого электрохимического эквивалента представлено в таблице 4 [13].

Таблица 4 – Значение никелевого электрохимического эквивалента

Химический элемент	Валентность	Электрохимический эквивалент	
		мг/Кл	г/(А·ч)
Никель	2	0,304	1,095

Число Фарадея 96500 Кл, или 26,8 а-час, при которой на катоде выделяется 1 г-э вещества.

Выход по току. В процессе электролитической реакции на катоде выделяется водород, за счет чего количество полученного металлического покрытия образуется меньше, теоретических расчетов. Выход по току позволяет узнать, сколько вещества можно выделить на катоде в действительности, по сравнению с теоретическим законом Фарадея. На практике за счет различных побочных процессов суммарное количество электричества зачастую превышает расчетное, что и показано в таблице 5.

Таблица 5 – Процессы, протекающие на электродах

Электрод	Вид процесса	Пример электродной реакции
Катод	Восстановление металла	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$
	Выделение водорода	$H^+ + e \rightarrow H$
	Восстановление металла до низшей валентности	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$
	Восстановление анионов	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
	Восстановление растворенного в электролите кислорода	$O^2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$
	Восстановление органических продуктов	$R + e \rightarrow R^-$
Анод	Растворение металла	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$
	Выделение кислорода в кислой среде	$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$
	То же в щелочной среде	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$

Окисление металла до более высокой валентности	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$
Окисление органических продуктов	$\text{R} \rightarrow \text{R}^+ + e$

Для катодного процесса выход по току определяется формулой

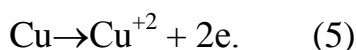
$$\eta_k = (m_\phi / m_T) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где,  $m_\phi$  и  $m_T$  — масса вещества, фактически и теоретически выделившегося на катоде.

Протекание того или иного электродного процесса по табл. определяется величиной электродных потенциалов. При этом на катоде преимущество имеет тот процесс, который протекает при более положительном потенциале; на аноде, наоборот, — тот процесс, который протекает при более отрицательном потенциале. Так, например, если в электролите одновременно присутствуют ионы меди  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , то в первую очередь на катоде восстанавливаются до металла ионы  $\text{Cu}^+$  ( $\phi = +0,52 \text{ В}$ ) по схеме:



а анодное растворение меди происходит с образованием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\phi = +0,34 \text{ В}$ ) по схеме:



Потенциал восстановления водорода равен нулю только тогда, когда катодом служит платинированная платина, в других случаях потенциал водорода значительно смещается в отрицательную сторону, в результате чего беспрепятственно протекают процессы разряда ионов цинка, кадмия, никеля и других электроотрицательных металлов. Подобное явление называется перенапряжением водорода, которое имеет существенное значение в гальванотехнике (таблица 6) [13].

Таблица 6 - Стандартный потенциал электродных реакций никеля при 26 °С

Реакция	Потенциал, В	Реакция	Потенциал, В
---------	--------------	---------	--------------

$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$	-1.180	$\text{ZnO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216
--	--------	--	--------

В соответствии с законом Фарадея расчет толщины слоя (мкм) осаждаемого покрытия проводят по формуле:

$$\delta = i_k K_3 \tau \eta / \rho, \quad (6)$$

где,  $i_k$  — катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>;  $K_3$  — электрохимический эквивалент, г/(А·ч);  $\tau$  — продолжительность электролиза, ч;  $\eta$  — выход по току, %;  $\rho$  — плотность металла, г/см<sup>3</sup>.

Для расчета времени  $\tau$ , затраченного при осаждении покрытия необходимой толщины, используется следующее соотношение:

$$\tau = \rho \delta / (i_k K_3 \eta) \quad (7)$$

Формула тока подачи на ванну:

$$I = i_k S, \quad (8)$$

где,  $S$  — Общая площадь покрываемого изделия с площадью поверхности подвесочных креплений, что обыкновенно составляет от 4 до 10 % суммарной площади, дм<sup>2</sup>.

Для выбора источника тока, необходимо определить напряжение, подключенное к ванне, для этого используется формула:

$$U = (1 + \beta) \cdot [E_a - E_k + (1 + \alpha) \cdot R], \quad (9)$$

где,  $\beta$  — коэффициент потери напряжения на контактах подвесочных креплений;  $E_a$  и  $E_k$  — анодные и катодные потенциалы;  $\alpha$  — коэффициент, потери напряжения газонаполнения электролита;  $I$  — ток на ванне;  $R$  — сопротивление электролита, Ом.

Для расчета напряжения подключаемого к ванне, берется столб электролита сечением 1 дм<sup>2</sup> и длиной  $l$ , равной расстоянию между анодом и катодом. Тогда вместо тока  $I$  берется средняя плотность тока  $i_{cp}$  — средняя квадратичная анодной и катодной плотностей тока

$$i_{\Phi} = \sqrt{i_k i_a} \quad (10)$$

Сопротивление электролита:

$$R = l/(Sk) = l/(100k), \quad (11)$$

где,  $l$  — расстояние катод—анод, см;  $S = 1 \text{ дм}^2 = 100 \text{ см}^2$ ;  $k$  — удельная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Сумма напряжения на клеммах ванны и потери напряжения в токопроводящих шинах определяют минимальное напряжение источника тока.

## 1.2 Оборудование. Подготовка операций

Подготовка поверхности деталей перед нанесением покрытий заключается в устранении забоин и других дефектов поверхности, а также в удалении с поверхности жировых загрязнений, окалины и продуктов коррозии. Подготовка поверхности производится механическими и химическими способами.

Для обработки поверхностей деталей используются различные оборудование. Наиболее перспективными являются установки виброабразивной обработки, которые обладают большой производительностью и обеспечивают более высокую чистоту поверхности, что достигается подбором среды. Детали и рабочая среда загружаются в резервуар, который подвергается вибрации с частотой 15—50 Гц при различных амплитудах колебаний.

В результате интенсивного перемещения деталей и абразивной среды происходит сглаживание поверхности. Виброабразивная обработка применяется также для удаления окалины, заусенцев, скругления острых кромок, удаления облоя с пластмасс и т. д. Гидроабразивная обработка осуществляется в установках, где абразивно-водяная пульпа под действием сжатого воздуха очищает поверхность деталей, придавая ей однородную шероховатость. В качестве абразивной пульпы служит смесь электрокорунда или песка и воды в отношении 1:4.

Для удаления жировых загрязнений с поверхности деталей применяют установки двух типов: установки для обезжиривания в парах растворителя и установки для обработки деталей в щелочных растворах.

Рабочая емкость заполняется кипящими при невысоких температурах негорючими жидкостями — фреоном, трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом, хлористым метиленом и др.

В камерах установок жидкости нагреваются до кипения и пары жидкости, конденсируясь на холодных деталях, смывают с них жировые загрязнения [19]. Когда детали прогреваются, конденсация прекращается и детали, перемещаясь из паровой зоны вверх, попадают в пространство над паром, где тонкая пленка растворителя испаряется и детали выгружаются чистыми и сухими.

### **Ванны для промывочных операций**

По способу подачи воды и стока ванны могут быть одноступенчатыми, двухступенчатыми (каскадные) и многоступенчатыми. Для интенсификации промывочной операции ванны оборудуются барботерами, в которые подается очищенный сжатый воздух, или оборудуются механическими мешалками.

## **1.3 Электролитические покрытия**

Покрытия, нанесенные путем электроосаждения могут применяться для различных нужд, таких как улучшение антифрикционных и жаро-коррозионных свойств деталей, продление срока службы, восстановление размеров потерянных в ходе эксплуатации, придание улучшенного эстетического вида и многое другое.

При подготовке к осаждению необходимо понимать, что материалы деталей могут быть однородными и разнородными, могут состоять из разных материалов или быть образованными из сплавов или псевдосплавов. Также

необходимо учитывать свойства и химическое взаимодействие материала с покрытием.

Одним из основных критериев выбора является условия эксплуатации конкретной детали, в какой среде она будет находиться, при каких нагрузках постоянных, временных, статистических, динамических или других.

При всех перечисленных условиях эксплуатации ресурс детали покрытой различными покрытиями сильно зависит от состава, толщины и качества осажденного слоя, в том числе и формы детали, а также величины адгезии между поверхностью и наносимым металлом.

Электролитический метод нанесения металлических покрытий позволяет исключить доводку деталей. При нанесении покрытия образуется точный по своим размерам поверхностный слой. Погрешность отклонений толщины одного слоя покрытия лежат в диапазоне от 0.01мм до 0.02 мм [6].

Целесообразность восстановления покрытий определяется необходимым сроком службы и экономической составляющей. Так как свойства, деталей с нанесенными на них покрытиями не одинаковы, необходимо понимать, что одинаковые способы нанесения покрытий могут быть приемлемыми в одних случаях и совершенно не подходящими в других. Так, например, хромирование зачастую применяется для формирования тонких слоёв, например, на незакаленных сталях, где при малых нагрузках покрытия отлично справляются со своими задачами, но в случае возрастания нагрузки существенно возрастает риск разрушения покрытия.

Если рассматривать стальные детали, то для них используется нанесение электролитического осадка. Покрытия, полученные таким образом, наряду с наращиванием поверхности позволяет получить высокую твердость без дальнейшей термической обработки, а также однородность свойств поверхностного слоя, малую шероховатость, лучшую прирабатываемость за счет пористости поверхности.



Широко распространены такие электролитические процессы как цинкование, хромирование, никелирование, меднение и железнение. Хромирование подходит для увеличения твердости, износостойкости, химической стойкости и прирабатываемости, а также для декоративных целей. Для упрочнения деталей и восстановления их первоначальных размеров широко применимо железнение и хромирование, возможно использование химического никелирования и твердого анодирования.

Наращивание хрома на подслои других металлов улучшает химстойкость и связь покрытий с поверхностью детали. Для восстановления первичных размеров деталей подходит железнение (осталивание), твердость таких покрытий может превышать 8000 Мпа [17]. Детали прошедшие осталивание можно подвергать термической и термодиффузионной обработке.

#### **1.4 Электролитическое никелирование. Свойства никелевых покрытий**

Никель - металл обладающей хорошей пластичностью, высокой коррозионной стойкостью ко многим средам. В щелочных растворах при любых концентрациях, в серных и соляных кислотах, органических кислотах. Только для разбавленной азотной кислоты никель не является преградой, и легко в ней растворяется.

По твердости никель превосходит кадмиевые, цинковые и оловянные покрытия и достигает 4 МПа [17].

Известно, что никель при контакте с человеческой кожей может вызывать сильные аллергические реакции, поэтому все процедуры, связанные с никелированием необходимо проводить в защитных перчатках [4].

#### **Пассивность никеля**

Высокая химстойкость никелевых покрытий обусловлена тем, что при контакте с воздухом происходит быстрое окисление, с образованием тонкой химически стойкой, беспористой, пластичной пленки, защищающей покрытие от воздействий агрессивных сред.

Однако в процессе электроосаждения такая пленка образуется достаточно медленно, так как на поверхности покрытия формируется тонкая пленка электролита, тормозящая диффузию атмосферного кислорода и поверхности никеля. Скорость пассивации напрямую зависит от толщины пленки образуемой на поверхности никелевого покрытия. При истончении такой пленки, скорость пассивации возрастает, аналогично при утолщении, скорость уменьшается. Скорость протекания диффузии, а также наличие атмосферного кислорода в электролитной пленке напрямую влияют на возрастание пассивации никеля [15].

Как было сказано выше, наличие тонкой пленки электролита замедляет протекание диффузии кислорода к поверхности никеля, а значит никелевая пассивная пленка образуется медленно.

На практике применения в нейтральных или слабокислых средах, за счет наличия пассивной пленки наблюдается смещение стационарного потенциала никеля в сторону положительного значения, относительно его стандартного потенциала. Что приводит к тому, что при эксплуатации никелевых покрытий в условиях, когда кислотность среды относительно невелика, никель начинает обладать коррозионными свойствами сродни благородным металлам. Этим и обусловлено такое широкое применение в области коррозионностойких декоративных покрытий.

Сдвиг стандартного потенциала никеля в щелочных электролитах может быть крайне высоким и достигать значения меди и даже выше, которая в подобных средах не пассивируется. В таких покрытиях медь-никель, медь начинает работать как анод, а никель как катод. Такое возможно в условиях

для достаточной пассивации никеля, то есть в щелочных и нейтральных средах [15].

Склонность никеля к пассивации можно рассматривать с двух сторон, как положительно и как отрицательное явление.

В случае положительного явления:

- Высокая коррозионная стойкость покрытий, длительное сохранение металлического блеска.

- Увеличение катодной поляризации, образование мелкокристаллических покрытий из простых серноокислых электролитов.

Отрицательные стороны:

- Пассивация никелевых анодов. Для улучшения их растворимости в электролит необходимо добавлять различные активирующие добавки, например, ион хлора.

- Добавление активных добавок влечет за собой увеличение коррозии технологического оборудования.

- При нанесении многослойных электролитических покрытий, зачастую необходимо проводить межоперационные промывки деталей, а так же возможны прерывания тока. Все это приводит к пассивации никелевых покрытий.

- Так как при взаимодействии меди с никелем в многослойных покрытиях, смещается стандартный электролитический потенциал, происходит глубокая пассивация никеля, никель становится катодом и при наличии пор в покрытии снижается коррозионная стойкость покрытия [15].

### **Пористость электролитических никелевых покрытий**

В однослойных электролитических никелевых покрытиях наблюдается высокое содержание пор, что приводит к низким показателем твердости, снижению коррозионной стойкости. Полностью беспористое однослойное покрытие получить очень сложно. Для исключения влияния сквозной пористости необходимо увеличить толщину покрытия, что частично

перекроет поры, но полное отсутствие пор возникает при толщинах свыше 30,05 мкм [15].

Основная причина наличия пористости, наличие дефектов и кристаллическая неоднородность поверхности металлической подложки. Также пористость можно объяснить наличием высоких внутренних напряжений никелевых покрытий, а зачастую и питтингом.

### **Внутренние напряжения**

За счет высокого внутреннего напряжения может происходить растрескивание или вспучивание покрытия. Для растрескивания характерно наличие напряжений растяжения, для вспучивания – напряжений сжатия. Для электролитического никеля характерны внутренние напряжения растяжения. Покрытия, имеющие высокие внутренние напряжения, обладают малой пластичностью и высокой хрупкостью, так же страдает коррозионная стойкость и прочность сцепления с основным металлом.

### **Сцепление никелевых покрытий с основой**

При соблюдении тщательной подготовки покрываемой поверхности и всего технологического процесса, можно избежать проблем с прочностью сцепления никелевого покрытия, однако следует понимать, что сцепление зависит от очень многих факторов и зачастую необходимо рассматривать возможные проблемы не только как нарушение тех процесса, но и как влияние человеческого фактора.

Сцепление никеля наблюдается наиболее хорошо с медью и ее сплавами. Для железа такого сцепления достичь намного сложнее. Для этого необходимо строго соблюдать режимы электроосаждения, безусловно подготавливать поверхности детали к покрытию и тщательно следить за межоперационными промывками.

### **Коррозионно-защитные свойства никелевых покрытий**

Никелевое покрытие может выполнять как роль катода, так и анода. Все зависит от разницы стационарного потенциала основного металла и состава коррозионной среды в коррозионной паре.

Никель медные покрытия обладают таким свойством.

В паре никель (-0,25В) медь (+0,34В) стационарный потенциал никеля не удаляется, так как происходит пассивации в щелочных и нейтральных средах, но приближается к потенциалу меди. Так как разница получаемых стационарных потенциалов оказывается мала или вовсе сведена к нулю, то скорость коррозионных процессов в нейтральных и щелочных средах довольно мала. На примере рисунка 2. можно рассмотреть схему разрушения пары никель-медь в щелочных и нейтральных средах.



Рисунок 2 - Схемы коррозионного разрушения никелевых покрытий. а) никелевое покрытие на меди в щелочной и нейтральной средах; б) никелевое покрытие на меди в кислой среде [15]

Никелевое покрытие выполняет роль анода, тогда, когда тонкая пленка разрушается в кислой агрессивной среде, что приведет к тому, что никель будет корродировать, но при этом защитит медь от коррозии.

Покрытия никель (-0,25В) сталь(-0,44В), за счет более низкого стандартного потенциала никель является катодом, следовательно, сталь анодом. При эксплуатации таких покрытий во влажных средах, никель за счет высокой пассивации сильно смещается в положительную сторону (не менее

чем на 500 мВ), что приводит к высокой разнице потенциалов и процессы коррозии железа возрастают.

Поведение анодного процесса в паре Ni-Fe выглядит следующим образом. Влага попавшая внутрь поры образует гальваническую пару, в которой электроотрицательное железо, становится анодом и начинает корродировать. Такая коррозия сопровождается ростом как вглубь подложки так и вдоль под никелевым покрытием, как следствие теряется связь между металлами и возможно отслоение [15].

## **1.5 Виды никелевых покрытий. Области применения**

Никелевые покрытия классифицируются по количеству слоев, на однослойные и многослойные. По степени металлического блеска, на блестящие, полублестящие, матовые. По наличию специальных свойств, на функциональные покрытия.

Однослойные никелевые покрытия могут быть, матовыми, блестящими, полублестящими, функциональными. Для однослойных никелевых покрытий характерно наличие высокой пористости, что приводит к значительным снижениям их защитных характеристик. Эксплуатация таких покрытий в условиях высоких и средних нагрузок недопустимо

В условиях недопустимых для однослойных покрытий, многослойные никелевые покрытия способны справляться с такими нагрузками. Многослойные покрытия могут быть, матовыми, блестящими, полублестящими, функциональными, а также иметь в качестве дополнительных слоев различные металлы. Необходимо понимать, что в зависимости от условий осаждения никелевые покрытия могут иметь различные электрохимические свойства.

### **Матовые покрытия**

Для матовых покрытий характерно наличие высокой пластичности, высокой коррозионной стойкости за счет меньшего количества пор, а так же лучшими показателями твёрдости чем у блестящих и полублестящих покрытий.

Матовые покрытия могут применяться при формировании подслоя перед меднением из простого сернокислого электролита. Матовый подслоя позволяет повысить твердость и коррозионную стойкость многослойных покрытий.

За счет своих свойств матовые покрытия актуальны в ювелирном деле, так как способны образовывать барьерный слой для предотвращения диффузии медной или цинковой подложки с золотом или оловом.

Диффузия меди к золоту приводит к снижению стойкости покрытия к агрессивным средам и к тому же проникая в структуру золота, разбавляет чистоту металла, и приводит к потускнениям.

Диффузия цинка из латуни или покрытий в оловянное покрытие может привести к перекристаллизации олова из  $\beta$ -формы в порошкообразную  $\alpha$ -форму (оловянная чума).

### **Блестящие покрытия**

Блестящие покрытия чаще используются для придания защитно-декоративных функций. Например, в качестве двуслойного покрытия на латунных или бронзовых деталях, или для улучшения адгезии с латунными деталями, для этого на латунь наносят подслоя блестящей меди

### **Полублестящие покрытия**

Такие покрытия могут применяться для создания антибликовой поверхности или в качестве промежуточного подслоя в многослойных покрытиях.

### **Композиционные покрытия**

Покрытия имеющие включения в никелевую матрицу. В зависимости от назначения таких покрытий, включения могут быть самых широких спектров,

например, внедрение различных наноматериалов способно существенно повысить прочность покрытий.

## **1.6 Влияние параметров осаждения на свойства никелевых покрытий**

При осаждении электролитических никелевых покрытий крайне важно понимать за счет чего могут происходить изменения структуры и свойств покрытий. Основными параметрами от которых зависит результат гальванического процесса являются:

1. Плотность тока
2. Кислотность электролита
3. Время осаждения
4. Температура электролита
5. Перемешивание электролита
6. Чистота электролита
7. Интенсивность фильтрации электролита.

Отклонение любого из этих параметров приводит к тому, что для получения необходимого качества осаждения металла, придется корректировать все остальные параметры.

### **Влияние плотности тока и кислотности электролита**

Два этих параметра очень тесно друг с другом связаны. При электролитическом осаждении никеля на катоде происходит выделение водорода, что приводит к подщелачиванию электролит и значение pH возрастает. Значение pH электролита должно находиться в значении от 4.5 до 5.5.

Значение 4.5 обусловлено тем, при снижении этого значения катодный выход по току начинает резко уменьшаться. Снижение pH способствует увеличению водородному выходу по току, что приводит к внедрению



атомарного водорода, выделившегося с катода, в кристаллическую структуру никеля и вызывать водородное охрупчивание. Так же возможно появления питтинга на поверхности металла. Снижается блеск металла. Снижение значения pH возможно компенсировать повышением плотности тока. При повышении pH, необходимо уменьшать плотность тока.

При превышении значения 5.5, происходит пресыщение электролита ионами никеля, происходит гидрообразование в прикатодном слое и приводит к образованию плотной пленки гидроксихлорида и гидроксида никеля, что замедляет процессы диффузии ионов никеля к катоду. Такой процесс сопровождается снижением выхода по току и защелачиванием прикатодного слоя.

### **Катодная плотность тока**

Производительность процесса никелирования зависит от катодной плотности тока, основные электролиты никелирования способны работать при плотности тока от 0.50 до 8.00 А/дм<sup>2</sup>.

Основные факторы, влияющие на катодность тока:

1. Температура электролита
2. pH электролита
3. Концентрация ионов
4. Перемешивание электролита

Для оптимального никелирования катодная плотность тока должна находиться в диапазоне 3.6-5.0 А/дм<sup>2</sup>, так для плотности тока 5.0 А/дм<sup>2</sup> скорость осаждения никеля составляет 1 мкм/мин, а при плотности меньшей 3.6 А/дм<sup>2</sup> снижается скорость формирования покрытия и его блеск.

### **Влияние анодной плотности тока**

Оптимальная величина анодной плотности тока, для электролитов никелирования лежит в пределах от 2.50 до 3.00 А/дм<sup>2</sup>, снижение анодной плотности тока ниже минимального значения при катодной плотности 4.00 А/дм<sup>2</sup>, требует увеличения площади анодной поверхности примерно в

полтора, два раза. При работе с анодной плотностью тока выше порогового значения происходит пассивация анодов.

### **Температура**

Зависимые от температуры ограничения диффузии можно регулировать увеличением температуры, что приводит к снижению ограничений, и как следствие возможность увеличить предельную плотность тока. Рабочей температурой для никелевых электролитов является диапазон от 55 до 60 °С

При снижении температуры электролита ниже 50 °С происходит увеличение хрупкости и возможное появление питтинга.

При работах диапазоне оптимальной температуры можно повысить плотность тока до 4-5 А/дм<sup>2</sup>.

### **Влияние перемешивания**

Перемешивание электролита увеличивает скорость диффузионных процессов и как следствие позволяет увеличить катодную плотность тока в полтора, два раза. Процесс перемешивания сопровождается отсоединением пузырьков водорода от катода, что снижает возможность для образования питтинга на поверхности осадка.

### **Влияние примесей**

Никелевые электролиты необходимо поддерживать в «чистом» состоянии, так как различные вредные примеси и загрязнения приводят к некачественным покрытиям и нарушениям технологического процесса.

## **1.7 Выводы по первой главе**

В первой главе были рассмотрены основные понятия, относящиеся к гальванотехнике и электролитическим осаждениям металлов. Рассмотрено гальваническое оборудование, подготовка операций к электроосаждению. Рассмотрены основные свойства никелевых покрытий, их виды и области

применения. Рассмотрены влияния параметров осаждения на свойства никелевых покрытий.

## **Глава 2. Углеродные нанотрубки – типы, свойства, применение и перспективы применения в гальванике**

### **2.1 Основные понятия и определения**

Согласно определению «наноматериал», утвержденным Европейской Комиссией, это материал, в котором более 50% составляющих которых (строительные блоки) имеют линейный размер от 1 до 100 нанометров [30].

Таковыми составляющими могут быть частицы вещества, большие молекулы, кластеры, зерна поликристалла.

Для точного определения терминов касающихся углеродных нанообъектов и их взаимосвязей с терминологией обычных углеродных объектов, в 2016 году был принят ГОСТ ISO/TS 80004-3-2014 [5].

Согласно этому ГОСТу, наноматериалами называются материалы, содержащие элементы собственной структуры размеры которых в любом из измерений не превышают 100 [5]. Столь малые размеры обуславливают наличие новых свойств, за счет повышения удельной поверхности, что в свою очередь приводит к ускорению различных процессов с участием наноматериалов, а это значит, что существует возможность задания необходимых функциональных и эксплуатационных характеристик.

Для классифицирования наноматериалов можно использовать размерности составляющих их структурных элементов. Основные типы следующие:

1. Нульмерные (0D)
2. Одномерные (1D)
3. Двумерные (2D)
4. Трехмерные (3D)

Нульмерные – нанодисперсии и кластерные материалы.

Одномерные - нановолокна с длиной частиц не превышающих  $10^4$  нм.

Двумерные – пленки нанометровой толщины.

Трехмерные – порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические материалы [16].

Углеродными нанотрубками называются полые волокна, состоящие слоя графита.

Графен представляет собой монослой атомов углерода, в котором каждый атом связан с тремя соседними, образуя таким образом сотовую структуру.

В идеальном состоянии УНТ, могут быть описаны как гексагональный сетчатый лист графита скрученный в форме цилиндра, (рисунок 3).

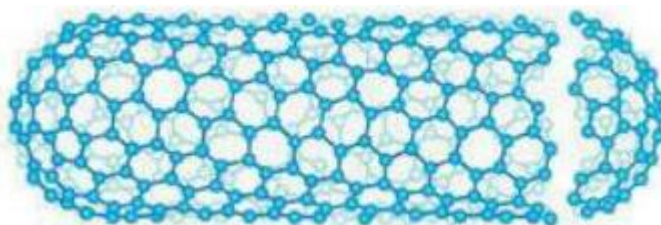


Рисунок - 3 модель однослойной углеродной нанотрубки [11]

УНТ за счет своей структуры могут иметь разные свойства на отдельных своих частях, таких как боковая и торцевая часть УНТ.

За счет изменения хиральности (направления закручивания решетки относительно продольно оси) возможно изменять свойства УНТ [11]. Хиральность характеризуется двумя целыми числами  $(m, n)$ , указывающие на расположение гексагона внутри трубки с гексагоном в начале координат. Оба шестиугольника при свертывании должны совпасть. Для наглядной иллюстрации на рисунке 4 показано свертывание сетки шестиугольников в цилиндр, что приводит к образованию одностенной углеродной трубки, Хиральность которой различна по мере возрастания диаметра. Хиральность нанотрубки можно определить углом  $\alpha$ , образованным направлением скручивания и направлением где находящиеся рядом гексагона имеют общую сторону. Возможно множество вариантов свертывания нанотрубок, в случае

отсутствия искажений структуры гексагональной сетки углы  $\alpha = 0$  и  $\alpha = 30^\circ$ , что соответствует хиральности  $(m,0)$  и  $(2n, n)$ . В остальных случаях получается ахиральная форма.

Индексы хиральности УНТ определяют ее диаметр D:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \cdot \frac{3d_0}{\pi} \quad (12)$$

Где,  $d_0 = 0,142$  нм – атомное расстояние углерода в гексагональной сетке графита.

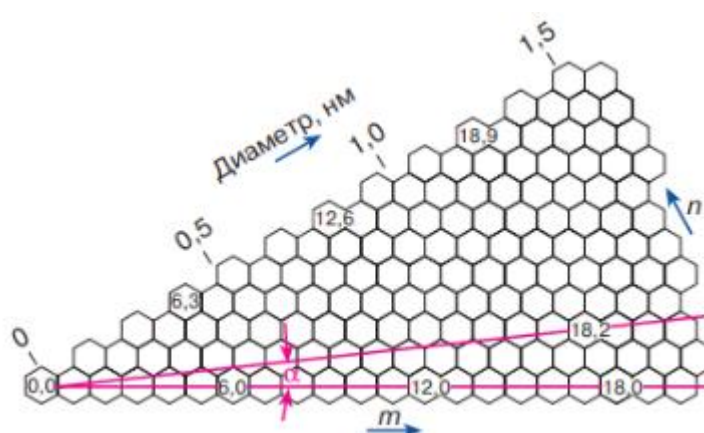


Рисунок 4 - Модель образования нанотрубок с различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита [10]

Существует две основных ахиральных формы УНТ, представленные на рисунке 5.

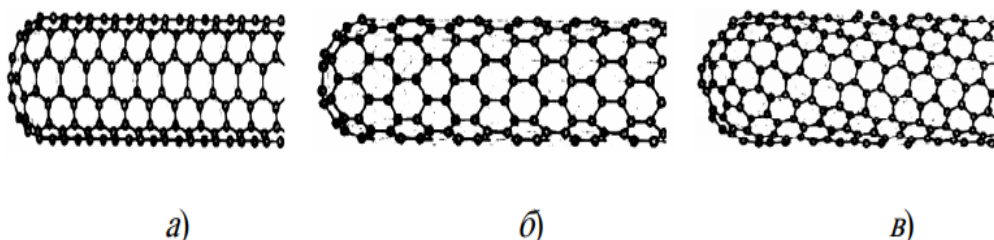


Рисунок 5 - Углеродные нанотрубки типов: а) «кресло»; б) «зигзаг»; в) хиральная УНТ [10]

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), обладают большим разнообразием форм и конфигураций. Разновидности структуры МУНТ представлены на рисунке 6.

С увеличением числа слоев МУНТ, повышаются отклонения от цилиндрической формы, что в отдельных случаях внешняя поверхность многослойной углеродной нанотрубки может приобрести форму многогранника, или образоваться структура с неупорядоченным расположением атомов углерода.

Существует возможность образования дефектов в виде пяти или семиугольников, что приводит к нарушению цилиндрической формы, такие как выпуклые или вогнутые изгибы поверхности МУНТ.

Таким образом, за счет увеличения количества дефектов, возможно образования сложных форм МУНТ.

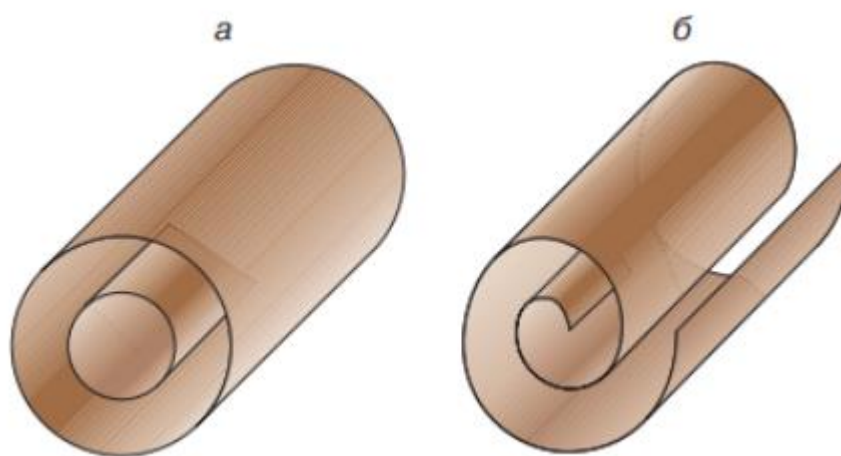


Рисунок 6 - Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а - русская матрешка, б – свиток [10]

## 2.2 Некоторые свойства углеродных нанотрубок

Главным параметром УНТ является предельный модуль Юнга

$$E = \sigma/\varepsilon = N/2\pi R\epsilon h , \quad (13)$$

где,  $\sigma$  – это предельное напряжение, представляющее отношение предельного растягивающего усилия  $N$ , приложенное к площади поперечного сечения.  $\varepsilon$  – относительное растяжение;  $R$  – радиус;  $h$  – толщина стенок.

Нанотрубки обладают очень высоким значением модуля Юнга  $\approx 1$ ТПа. При этом модуль упругости практически не зависит от хиральности УНТ.

В таблице 7 представлены данные механических характеристик различных материалов

Таблица 7 - Механические характеристики стали и углеродных материалов

	Графит	Углеродные Волокна	Многослойные УНТ	Однослойные УНТ	Сталь
Удельная прочность, Па	$50 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$300 \cdot 10^{-9}$	$750 \cdot 10^{-9}$	$0.05 \cdot 10^{-9}$
Прочность на растяжение, Па	$100 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$600 \cdot 10^{-9}$	$1500 \cdot 10^{-9}$	$0.4 \cdot 10^{-9}$
Удельный модуль упругости, Па	$500 \cdot 10^{-9}$	$400 \cdot 10^{-9}$	$500 \cdot 10^{-9}$	$2500 \cdot 10^{-9}$	$26 \cdot 10^{-9}$
Предельное растяжение, %	10	3	40	40	26
Модуль упругости, Па	$1000 \cdot 10^{-9}$	$800 \cdot 10^{-9}$	$1000 \cdot 10^{-9}$	$5000 \cdot 10^{-9}$	$2000 \cdot 10^{-9}$
Удельный модуль упругости, Па	$500 \cdot 10^{-9}$	$400 \cdot 10^{-9}$	$500 \cdot 10^{-9}$	$2500 \cdot 10^{-9}$	$26 \cdot 10^{-9}$



В отличие от многих материалов сопоставимыми с УНТ по прочности, углеродные нанотрубки при изгибании очень эластичны и не хрупки.

Высокое магнетосопротивление весьма характерно для УНТ, их электропроводность зависит от индукции магнитного поля. При уменьшении температуры от 300 К магнитная восприимчивость резко снижается. УНТ обладают анизотропией магнитных свойств.

Из-за высокой поверхностной энергии углеродных нанотрубок происходит их агломерация. В таких случаях при внедрении их в матрицу материала с целью повысить ее механическое упрочнение, этого не происходит, так как равномерное распределение наночастиц отсутствует. Что зачастую приводит только к ухудшению физических и механических показателей покрытий.

Для решения этой проблемы существует способ растягивания нанотрубок с помощью поверхностно активных веществ, которые не дают им слипнуться.

Рассматривая удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок, необходимо отметить что оно может принимать значения  $5,1 \cdot 10^{-8}$  до  $0,008 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Такой большой диапазон значений обусловлен различиями в структуре УНТ, наличием дефектов поверхности или присутствием подсоединенных радикалов. К тому же важно понимать, что все эти различия напрямую зависят от способов и условий получения УНТ [8].

Одно из многих свойств УНТ – изменение электропроводимости за счет адсорбции других веществ.

За счет поверхностной структуры углеродных нанотрубок, вся масса заключена на поверхностных слоях, что сильно повышает сорбционные и электрохимические характеристики. Кроме того, за счет своей формы, внутри между слоями возможно проникание электролита или газа. Заполнение внутреннего объема происходит под действием поляризационных сил. [9,25].

При электрохимическом осаждении УНТ могут влиять на химические и защитные свойства осажденных металлов.

### **2.3 Типы, свойства и способы получения углеродных нанопорошков**

Физико-химические свойства углеродных нанопорошков в значительной мере зависят от способа их получения. Существует три основных способа – это лазерная абляция, электродуговой разряд и газофазное химическое осаждение. Наиболее часто стал использовать метод газофазного химического осаждения, достоинством данного метода является более точное управление протекающим процессом формирования углеродных нанотрубок.

Характеристики УНТ можно варьировать за счет нескольких основных факторов, таких как условия синтеза и исходных компонентов синтеза.

Первый способ получения УНТ, в дуговом разряде. Суть данного метода заключается в испарении углеродного (графитового) стержня и охлаждении паров углерода в инертном газе.

Суть лазерной абляции заключается в испарении графитовой заготовки с помощью мощного лазера и последующей десублимацией паров углерода.

Суть химического осаждения в газовой фазе, заключается в разложении углеводородов в газообразном состоянии на частицах металлического катализатора, на котором в последствии происходит рост углеродных структур.

### **2.4 Анализ УНТ, производимых в России и за рубежом**

По данным исследовательской компании Research Techart, Россия занимает около 0,04% на мировом рынке производства наноматериалов. Столь небольшая цифра связана с тем, что развитие исследований и производств в

нанотехнологической сфере началось с большим отставанием от зарубежных партнеров.

По данным того же агентства, в России возможно производство нанопорошков в объеме около 10000 кг в год, но фактические объемы не превышают 4000 кг в год.

Главенствующие позиции на мировом рынке занимают США, Япония, Китай, Германия, Франция, и Великобритания.

На сегодняшний день, множество стран видит перспективы производства и применения наноматериалов, в особенности нанопорошков, что возможно может повлиять на развитие промышленного выпуска в нашей стране.

Рассматривая объем потребления углеродных наноматериалов в России, Основным объемом потребления являются ультрадисперсные алмазы – 91 %, применение фуллеренов составляет 8% и только 1 % приходится на углеродные нанотрубки и нановолокна.

Сложилась такая ситуация, при которой, суммарные производственные мощности синтеза наноматериалов намного больше, возможного объема потребления. Связано это с тем, что практически весь основной объем уходит в научные лаборатории для исследований [12].

Рассмотренные данные позволяют сделать вывод, что применение УНТ в гальванике крайне мало.

## **2.5 Возможности использования УНТ в процессе гальванического осаждения**

Использование углеродных нанотрубок в процессах гальванического осаждения, позволяет добиться улучшений свойств гальванических покрытий.

Основной способ применяемый для улучшений покрытий, заключается во внедрении УНТ в электролиты, на различных стадиях электроосаждения.

На сегодняшний день, использование углеродных нанотрубок в гальванике крайне мало. До сих пор нет практического применения в промышленных масштабах, однако если сравнивать с внедрением других углеродных наноматериалов, таких как наноалмазы, применение в промышленности хорошо развито. Существует множество патентов связанных с модификациями электролитов наноалмазами, так, например, в патенте [18] авторы установили, что при электролитическом цинковании, внедренные наноалмазы в электролит, позволили увеличить скорость образования центров кристаллизации, покрытия полученные таким образом обладали малыми структурными элементами. Покрытия получились матовыми.

Возможное преимущество углеродных нанотрубок от других углеродных наноматериалов в том, что для достижения положительного эффекта необходимы более низкие концентрации в электролитах. А так же, сравнительно небольшая цена закупки на Российском рынке. Так, цена за 1 грамм УНТ марки «Таунит» достигает 120 рублей, а наноалмазов марки «DND-TAN» около 335 рублей [7,21].

## **2.6 Мировая практика электроосаждений с применением углеродных нанотрубок**

Электролитические никелевые покрытия как известно обладают высокой коррозионной стойкостью, при этом малой твердостью и износостойкостью. Для улучшения данных свойств возможно применение УНТ в качестве модификаторов в составе электролитов.

Углеродные нанотрубки, как и другие наноматериалы обладают целым рядом уникальных свойств. Кроме того, использование УНТ в качестве модификатора в гальваническом осаждении может приводить к различным изменениям полученных покрытий. Основной идеей внедрения УНТ в составы электролита является попытка использования специфических свойств в

комбинации со свойствами гальванических покрытий. Научные исследования показали, что применение углеродных наноматериалов может привести к улучшению показателей микротвердости, коррозионностойкости и износостойкости, а значит использование УНТ в гальванике целесообразно.

В работе [20] проводилось исследования влияния добавления УНТ марки «Таунит» в электролит Уоттса на свойства электролитического никелевого покрытия. По результату эксперимента обнаружилось, что модификация углеродными нанотрубками привела к значительным увеличениям микротвердости никелевого покрытия по сравнению с покрытием без модификации. Максимальные значения микротвердости достигали малых концентрациях УНТ (0.06 г/л). При концентрации 0.2 г/л покрытие получалось с низкими показателями микротвердости и наличием дендритных образований. С изменениями свойств никелевых покрытий можно ознакомиться в таблице 8.

Таблица 8 - Свойства никелевых покрытий [20]

Концентрация УНТ в электролите Уоттса, г/л	Микротвердость кг/мм <sup>2</sup>	Пористость, пор/см <sup>2</sup>
0	235-390	7-12
0,02	460-610	3-8
0,04	420-560	0,1-1,1
0,06	507-770	0
0,08	420-620	0
0,1	410-520	0

На рисунке 7 представлены никелевые структуры, до и с добавкой УНТ. При рассмотрении рисунка 7 б, можно увидеть, что кристаллы модифицированного покрытия стали значительно меньше, что ведет к увеличению микротвердости и сокращению пористости.

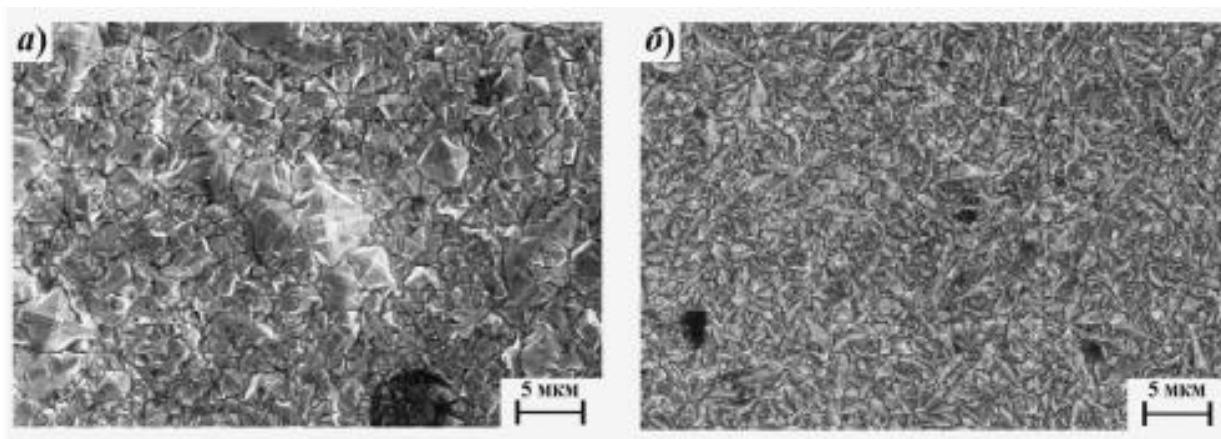


Рисунок 7 - Микроструктура никелевых покрытий. а) не модифицированное покрытие; б) модифицированное покрытие (УНТ 0,06г/л) [20]

В работе [23] проводилась разработка методики получения гальванического никелевого покрытия, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками. В работе использовался промышленный электролит Уоттса с добавлением УНТ концентраций 60 мг/л.

Условия электроосаждения:

Плотность тока 10 А/дм<sup>2</sup>

Время осаждения 50 минут

Температура 293 К

По результатам исследования первого метода было выявлено увеличение микротвердости модифицированного покрытия на 45%, чем у покрытия без модификации. На рисунке 8 представлены растровые электронные микрофотографии никелевых покрытий с и без модификации

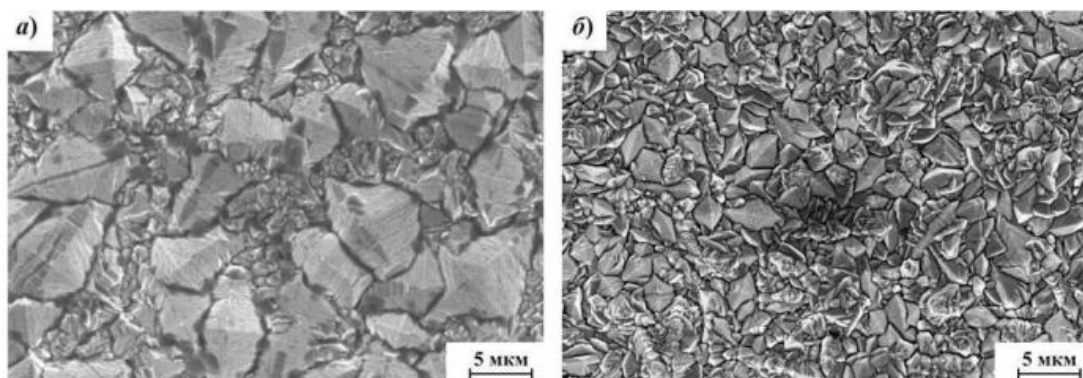


Рисунок 8 - Рэм изображения микроструктуры никелевых покрытий. а) без модификации; б) с модификацией [23]

Второй метод модификации заключался в внедрении УНТ в момент прерывания электроосаждения. Что позволило достичь равномерного распределения УНТ по всей толщине покрытия (рисунок 9). Концентрация УНТ 0,1 % от объема Ni. Размер частиц Ni в диапазоне от 800 до 100 нм рис. Толщина слоя ~ 200 нм, общая толщина покрытия ~ 10 мкм

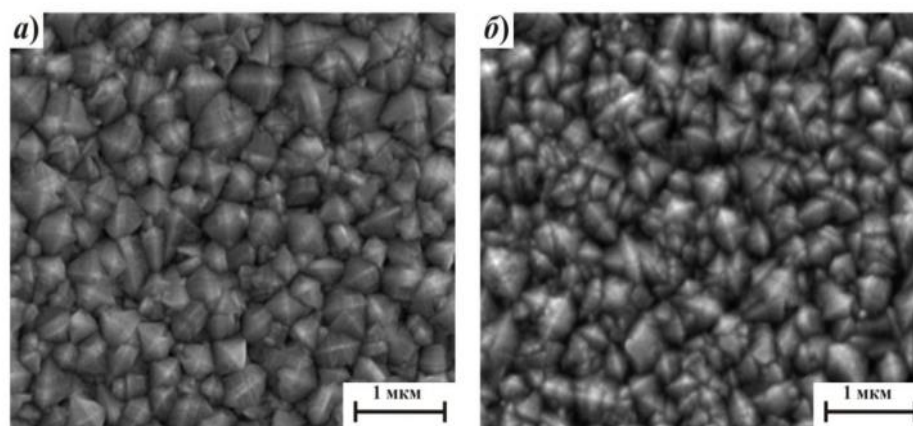


Рисунок 9 - SEM изображения: поверхности покрытия, немодифицированного (а) и модифицированного УНТ (б) [23]

В работе [22] в качестве модификатора использовались многослойные углеродные трубки диаметром ~ 50 нм. Применялся промышленный электролит Уоттса.

Условия электроосаждения осаждения:

Плотность тока  $2 \text{ А/дм}^2$

Время осаждения 50 минут

Температура электролита 293 К

В результате осаждения изменилась структура покрытия (рисунок 10). На полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа фотографиях видно, что структура зерне измельчилась и вытянулась.

Показатели значения твердости оставались неизменным на протяжении всего эксперимента и не зависели от толщины никелевого осадка. Значения твердости были измерены с помощью наноиндентера. Твердость увеличилась на 20%, что примерно составило  $H \sim 5,5 \pm 0,2 \text{ Гпа}$

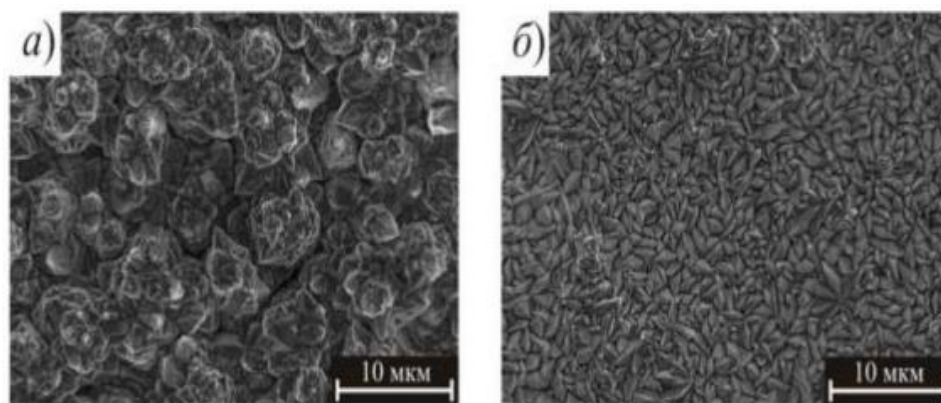


Рисунок 10 - СЭМ изображения покрытий. а) без добавления УНТ; б) с добавлением УНТ (60 мг/л) [22]

В работе [32] были получены композитные никелевые покрытия, армированные углеродными нанотрубками с помощью импульсного электроосаждения. По полученным результатам можно сделать вывод, что использование реверсивного тока, совместно с УНТ позволяет получить однородные покрытия (рисунок 11). Микротвердость покрытий возрастает с увеличением обратного импульса и снижается с повышением частоты импульсов. Для покрытий без модификации показатели меняются аналогично, но значение микротвердости ниже.



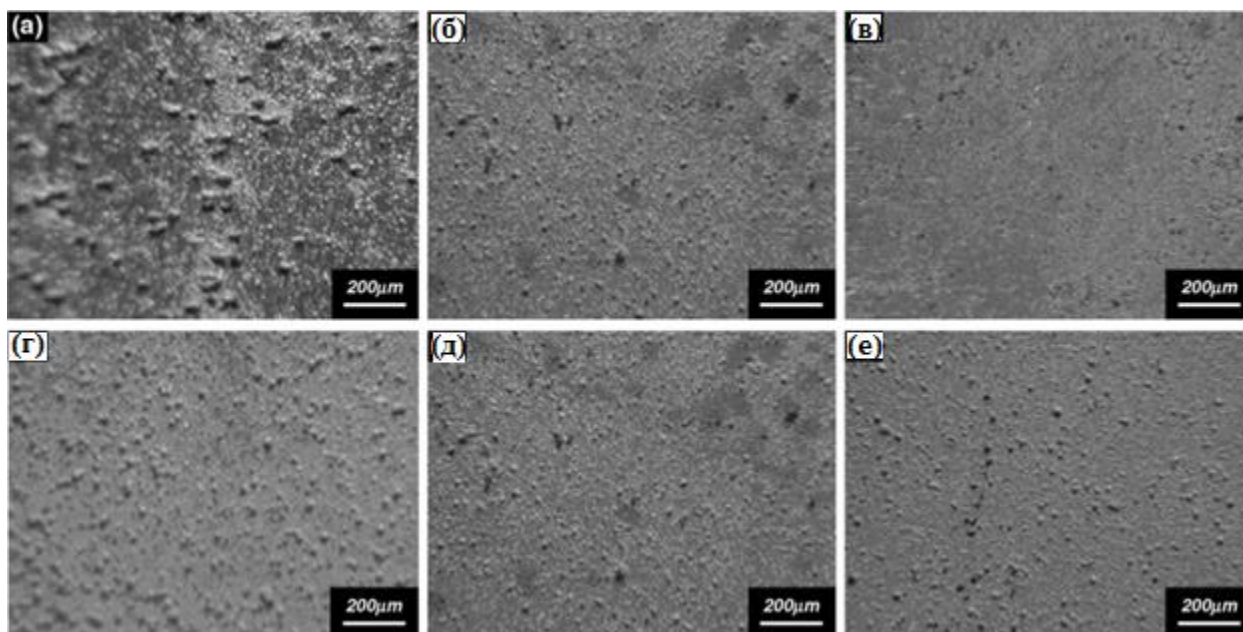


Рисунок 11 - СЭМ изображения морфологии поверхности покрытий с учетом обратного отношения и частоты. Обратное отношение в (а), (б), (в), составляет 10%, 30%, 50% с одинаковой частотой 100 Гц соответственно; и частоты в (г), (д), (е) составляют 25 Гц, 100 Гц, 500 Гц с тем же обратным отношением 30% соответственно [32]

В работе [27] Композиционные покрытия Ni-Co-углеродные нанотрубки готовили электроосаждением в ванне никелирования Ni-Co, содержащей углеродные нанотрубки (УНТ) для совместного осаждения. Поляризационное поведение ванны из композиционного покрытия изучали на устройстве потенциостат / гальваностат PAR-273A. Характеристики трения и износа композиционных покрытий Ni-Co-CNT были оценены на испытательном стенде UMT-2MT в режиме контакта шарик-на-диске. Морфологии исходных и изношенных поверхностей композиционных покрытий наблюдали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) и сканирующем электронном микроскопе. Было обнаружено, что введение углеродных нанотрубок в электролит вызывает сдвиг в сторону больших отрицательных значений восстановительного потенциала покрытия из сплава Ni-Co, а совместно

нанесенные УНТ не оказывают существенного влияния на процесс электроосаждения Ni-Co. легированное покрытие. Однако совместное осаждение УНТ привело к изменениям в составе и структуре композиционных покрытий. А именно, ширина пика твердого раствора Ni-Co для композиционного покрытия шире, чем у покрытия из сплава Ni-Co, и композитное покрытие обладает более высокой микротвердостью и модулем упругости, чем покрытие из сплава Ni-Co. Соосажденные УНТ были равномерно распределены в матрице Ni-Co и способствовали значительному увеличению микротвердости и трибологических свойств покрытия из сплава Ni-Co.

По результатам работ можно вывести что при добавлении углеродных нанотрубок для совместного осаждения в ванне для нанесения покрытия Ni-Co. Добавление углеродных нанотрубок к электролиту привело к смещению в сторону более значительных отрицательных значений восстановительного потенциала Ni-Co, но не оказало существенного влияния на процесс электроосаждения. Кроме того, включение УНТ в гальваническую ванну привело к изменениям в структурах и улучшает механические и трибологические характеристики композиционных покрытий по сравнению с покрытиями из сплава Ni-Co. А именно, композитные покрытия Ni-Co-CNT обладали лучшими механическими и трибологическими свойствами, чем покрытия из сплава Ni-Co, что было обусловлено эффектами измельчения и дисперсионного упрочнения осаждённых углеродных нанотрубок рис.10. В то же время, на поверхности трения аналогичного стального шарика формировался слой переноса углерода, что соответствовало значительно замедленной адгезии, истиранию и более низкому трению, и износу композиционного покрытия, чем покрытие из сплава Ni-Co. Кроме того, морфология изношенной поверхности композиционных покрытий Ni-Co-CNT сильно отличается от морфологии Ni-Co-покрытия, что также соответствует их различным характеристикам трения и износа поверхности композиционных

покрытий Ni-Co-CNT сильно отличается от морфологии Ni-Co-покрытия, что также соответствует их различным характеристикам трения и износа.

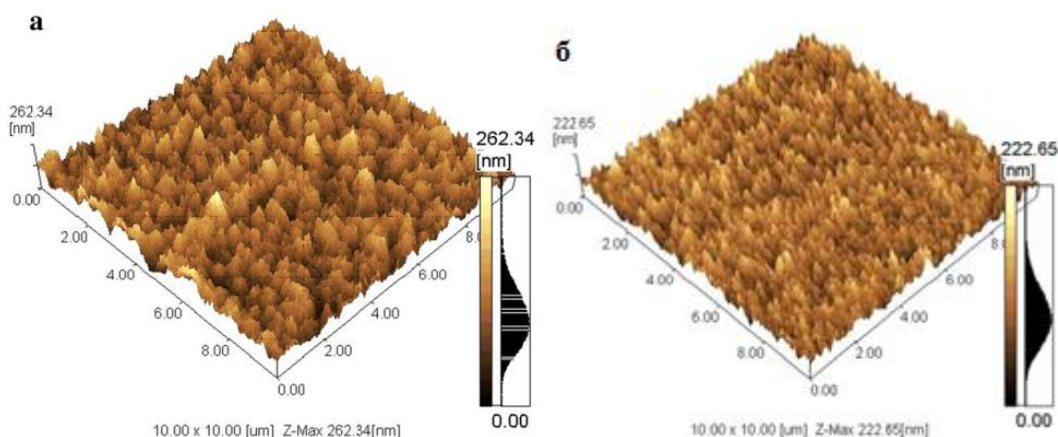


Рисунок 12 - АСМ- изображения композитного никелевого покрытия  
а)Ni-CO; б) Ni-Co-CNT [27]

В работе [26] Композиционные покрытия Ni-углеродные нанотрубки (УНТ) наносились на углеродистую сталь методом электроосаждения. Исследовано влияние включения УНТ в никелевое покрытие на морфологию поверхности покрытия и коррозионные свойства. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала (рисунок 12-13), что УНТ хорошо диспергированы в никелевом слое.

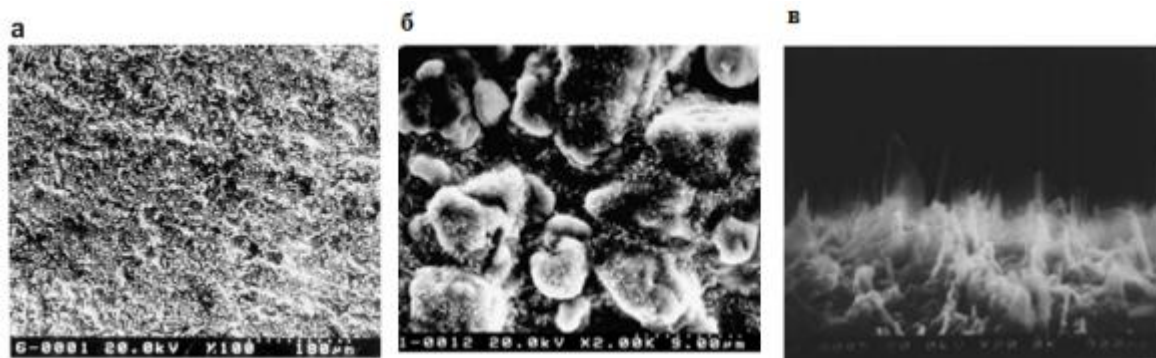
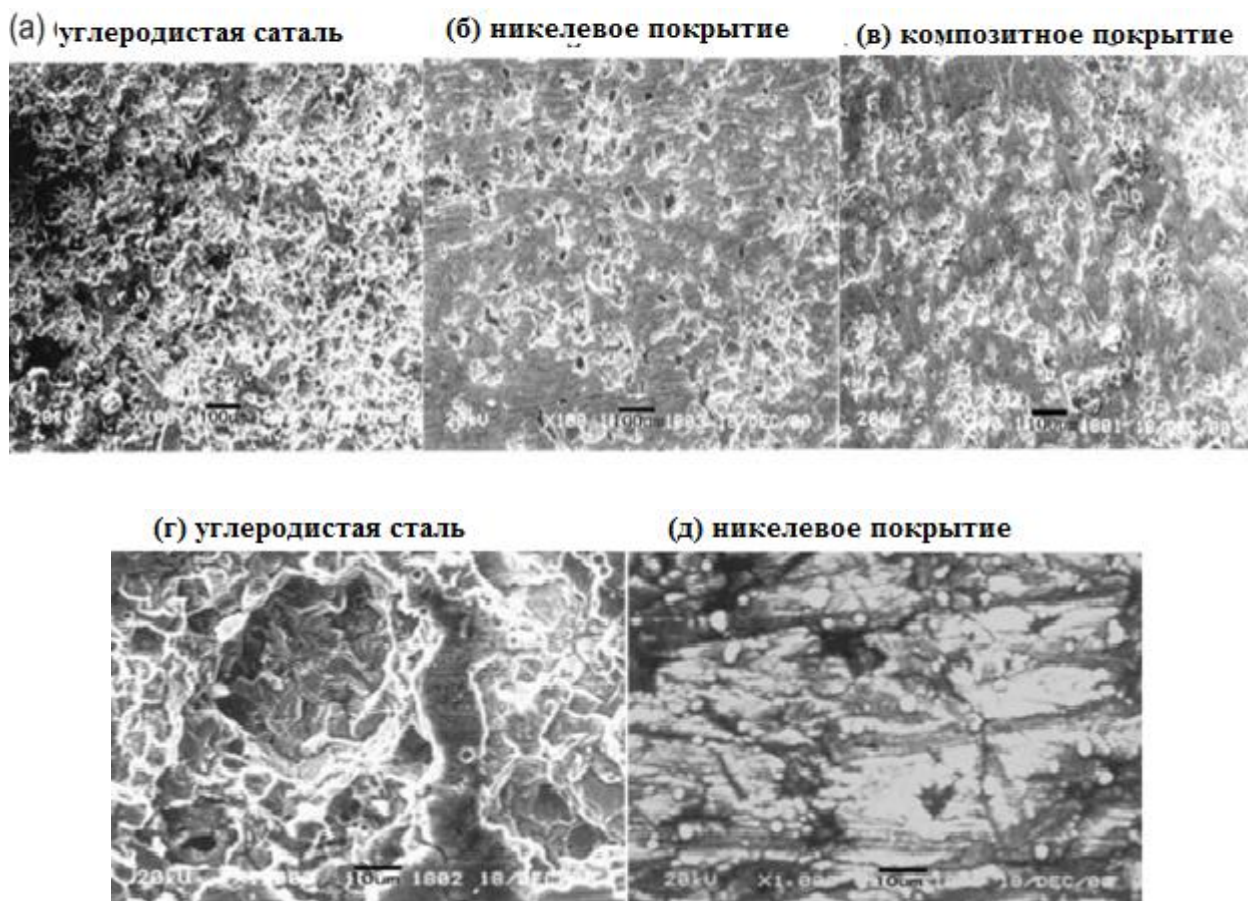


Рисунок 12 - Сэм изображения поверхности композиционного покрытия УНТ-Ni до коррозионных испытаний (а) малое увеличение, (б) большое увеличение, (в) наблюдение под углом  $80^{\circ}$  [26]





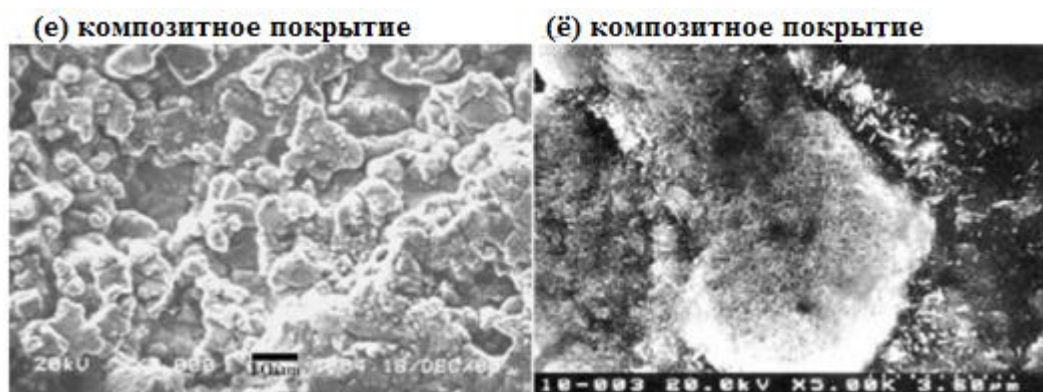


Рисунок 13- Сэм изображения для трех образцов после испытаний на потерю веса в 3.5% растворе NaCl в течении 240 часов. (а,г) без покрытия; (б,д) чистый никель с покрытием; (в,е,ё) никелевое покрытие с УНТ [26]

Коррозионные испытания проводились в водном растворе NaCl (3,5 мас.%) с использованием метода потери массы и электрохимических измерений для образцов с чистым никелевым покрытием и нанотрубок с никелевым покрытием. Результаты показали, что добавление УНТ в процесс осаждения никеля значительно повышает устойчивость к коррозии. Анतिकоррозионный механизм композитного покрытия также обсуждается

Полученные выводы по работе [26]: Никелевые композитные покрытия, содержащие углеродные нанотрубки, готовили путем совместного нанесения углеродных нанотрубок, суспендированных в электролите с растущим никелем вовремя электроосаждения. УНТ выглядят хорошо диспергированными в никелевом покрытии и покрывают поверхность покрытия. Соответствующее исследование коррозии показало, что включение углеродных нанотрубок в никелевое покрытие улучшает защитные свойства от коррозии. Улучшение связано с заполнением отверстий на поверхности покрытия. Так же равномерное распределение УНТ по покрытию позволяет ограничить воздействие локальной коррозии и приводящих в основном к

однородной коррозии. Это исследование открыло новый путь для промышленности в области антикоррозионной защиты.

В работе [24] проводилось электроосаждение никеля на поверхности многослойных трубок диаметром около 100-200 нм и длиной 20 мкм. В роли анода использовались никелевые пластины, материалом подложки служили медные пластины размером 20x33 мм. При завершении электроосаждения образовывалась тонкая пленка Ni с углеродными нанотрубками, данную пленку отделяли от поверхности медной подложки с помощью погружения в ультразвуковую ванну с ацетоном. Для определения качества покрытий на медной пластине использовались СЭМ (рисунок 14).

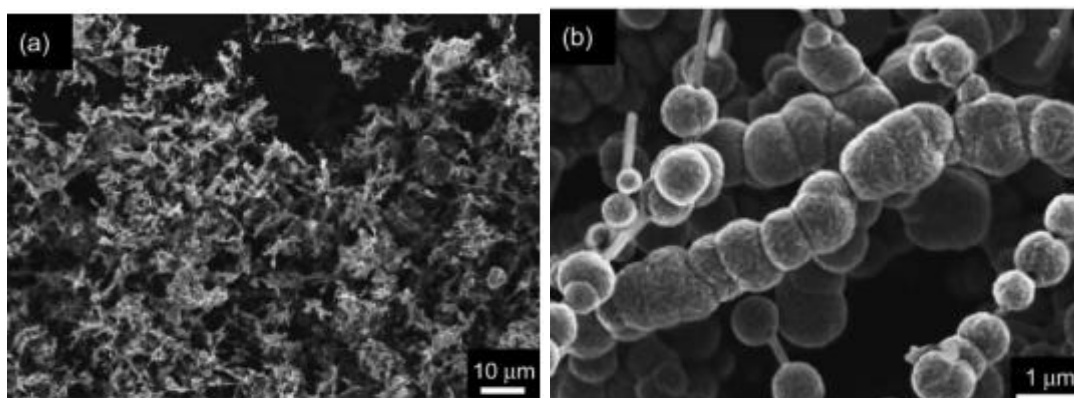


Рисунок 14 - СЭМ изображение композитов МУНТ-Ni после разделения[24]

По итогу работы были сделаны следующие выводы:

Существует возможность нанесения никеля электролитическим способом на поверхность МУНТ. Размеры кристаллов никеля лежат в пределах от 200 до 600 нм. Получаемая форма сферическая. В зависимости от количества электричества возможно влияние на рост кристаллов, с увеличением электричества происходит рост концентрации частиц. Обнаружено, что рост частиц никеля происходит на местах дефектов МУНТ. В случае если дефектов нет, рост происходит на концах нанотрубок.

В работе [31] проведено исследование влияния электроосаждения плотности тока на свойства Ni - Композитные покрытия из углеродных нанотрубок (УНТ) были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), испытаний на растяжение, твердости и электрохимических испытаний. Результаты показывают, что композитное покрытие становится более грубым, когда увеличивается ток осаждения. Когда плотность тока осаждения увеличивается, содержание углерода в композитном покрытии сначала увеличивается, а затем уменьшается, причем самое высокое содержание углерода составляет  $8 \text{ A} / \text{дм}^2$ .

Это объясняется тем, что, когда на электрод прикладывается отрицательный потенциал, ионы никеля сразу восстанавливаются на катоде и образуется тонкая металлическая пленка. УНТ, контактирующие с катодом поглощаются с покрытием из-за уменьшения количества ионов никеля вокруг них. По мере увеличения плотности тока восстановление ионов никеля ускоряется, и в покрытие захватывается большее количество УНТ. Однако скорость диффузии УНТ вблизи поверхности катода значительно ниже, чем у ионов никеля. При дальнейшем увеличении плотности тока электроосаждения скорость восстановления ионов никеля становится быстрее, так как увеличивается толщина покрытия. В результате пиковое значение содержания углерода в покрытии наблюдалось при  $8 \text{ A}/\text{дм}^2$ . Микроструктуры никелевых покрытий при разных плотностях тока можно рассмотреть на рисунке 15.

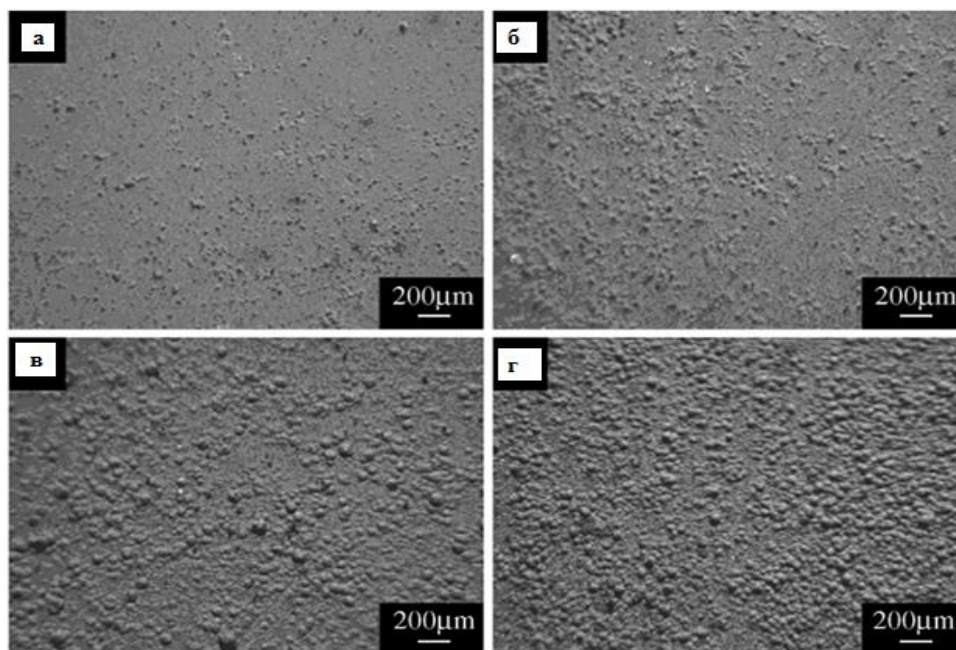


Рисунок 15 - Морфология поверхности NI-УНТ покрытия, полученные при различных плотностях тока, (а) 2 А/дм<sup>2</sup>; (б)4 А/дм<sup>2</sup>; (в)8 А/дм<sup>2</sup>; (г)12 А/дм<sup>2</sup> [31]

При повышении плотности тока, поверхность покрытий становилась более дисперсной. Чтобы исключить влияние толщины покрытия, было проведено несколько исследований при следующих условиях.

- Ток 2 А/дм<sup>2</sup>, время осаждения 60 минут
- Ток 4 А/дм<sup>2</sup>, время осаждения 30 минут
- Ток 8 А/дм<sup>2</sup>, время осаждения 15 минут
- Ток 12 А/дм<sup>2</sup>, время осаждения 10 минут

Значения толщины покрытий находились в диапазоне от 30 до 40 мкм. Результаты показали, что повышение плотности тока приводит к неоднородной и крупнодисперсной поверхности. Возможная причина более возникновения более крупных частиц при высоких плотностях тока заключается в неравномерно распределенной плотности осаждения тока из-за существования УНТ. Углеродные нанотрубки являются хорошими проводниками и радиус кривизны нанотрубки очень мал. Что приводит к тому, что вовремя электроосаждения вокруг кластеров УНТ электрическое



поле сильнее, чем в других областях, особенно на концах УНТ, что может привести к увеличению локальной плотности осаждения тока. При более высокой плотности тока разница между скоростями осаждения вокруг кластеров УНТ и в других областях больше, что и приводит к образованию крупных частиц.

Испытания на растяжения показали, что время появления первой трещины на растяжимом образце при высокой плотности тока ( $12 \text{ А/дм}^2$ ) привело к сокращению времени растрескивания и уменьшению напряжения. Ширина трещины покрытия уменьшалась с увеличением плотности тока от 2 до  $8 \text{ А/дм}^2$ , но вновь увеличивалась при  $12 \text{ А/дм}^2$ . Добавление углеродных нанотрубок улучшило трещиностойкость композиционного покрытия. На рисунке 16 можно рассмотреть морфологию разрушенных образцов при растяжении.

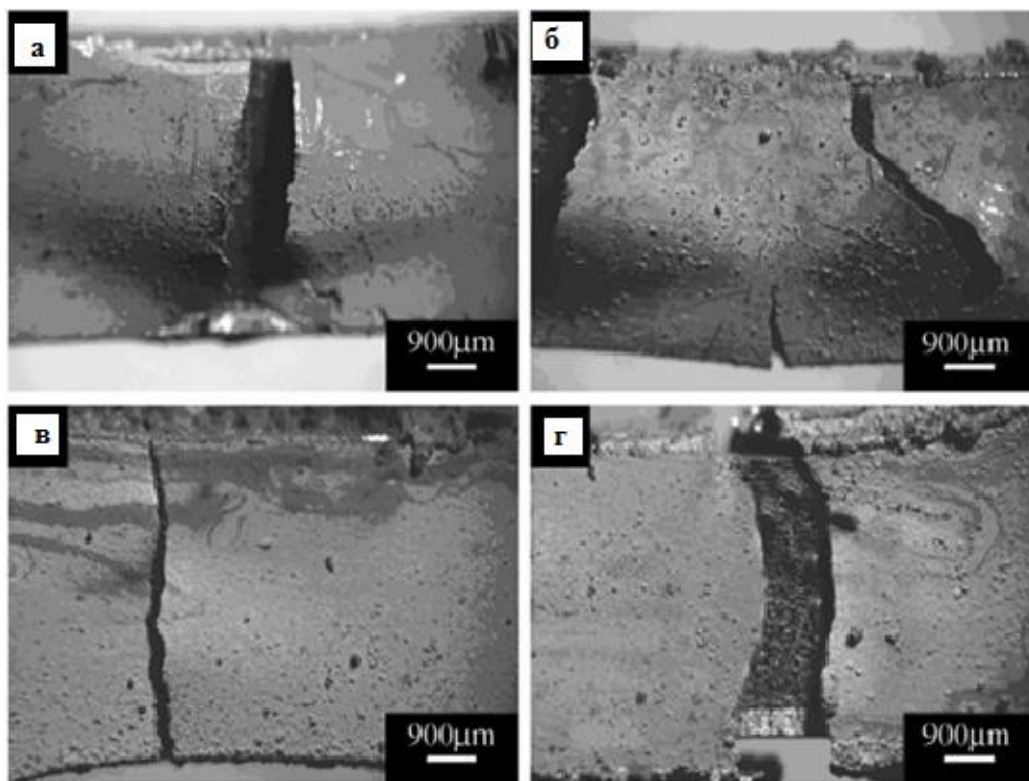


Рисунок 16 - Морфология разрушенных образцов на растяжение покрытий Ni УНТ, нанесенные при различной плотности тока, (а)  $2 \text{ А/дм}^2$ ; (б)  $4 \text{ А/дм}^2$ ; (с)  $8 \text{ А/дм}^2$ ; (д)  $12 \text{ А/дм}^2$ [31]

Твердость покрытий изменяется при плотности тока также, как и содержание углерода, и достигает максимального значения при токе 8 А/Дм<sup>2</sup>, что следует отнести к эффекту усиления углеродных нанотрубок. Результаты испытаний микротвёрдости показаны на рисунке 17.

Приведенные результаты показали, что совместное нанесение УНТ с никелем улучшает как ударную вязкость, так и прочность композиционных покрытий

Такие показатели электрохимического сопротивления КЭП достигают пиковых значений при так же при токе 8 А/дм<sup>2</sup>

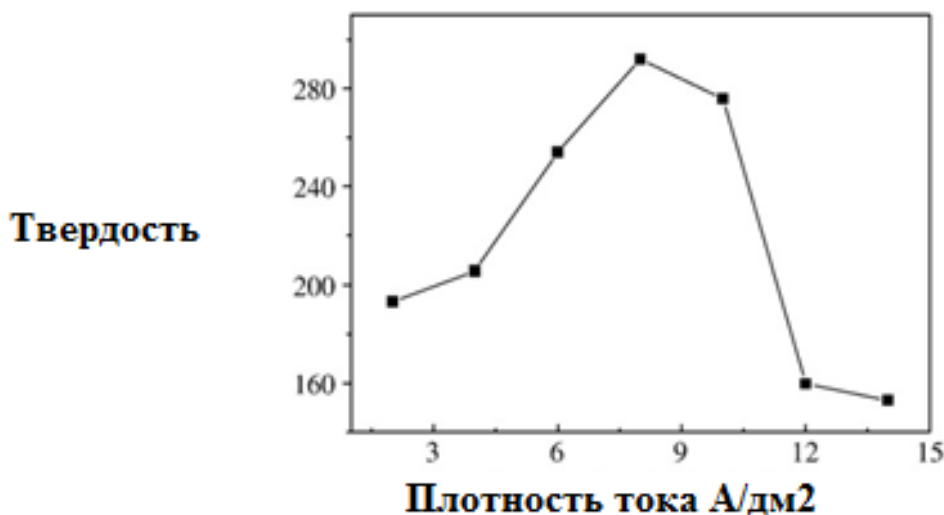


Рисунок 17 - Влияние плотности тока на микротвердость композиционного покрытия [31]

В работе [28] представлены результаты изготовления композита Ni - УНТ гальваническим способом. Работа направлена на создание усовершенствованного нанокompозитного покрытия путем получения внедрения механических свойств УНТ. В качестве электролита использовался раствор Уоттса. Было использовано два разных метода для диспергирования

УНТ в электролит. В первом методе УНТ смешивали в растворе Уоттса ультразвуком. Во втором УНТ были химически функционализированы с помощью реакции диазосочетания в сульфаниловой кислоте ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) и азотистой кислоты ( $\text{HNO}_2$ ) перед смешиванием в растворе Уоттса. Чтобы исследовать роль добавок УНТ в покрытии, никель наносили на медные подложки с добавками УНТ и без них. Твердость покрытий по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера Shimadzu.

Система гальванической установки и управления процессом показана на рисунке 18. Система состоит персонального компьютер, подключенного к источнику питания Aligent E3640A через соединение RS-232, ванна Уоттса была установлена на нагревательную магнитную мешалку. В качестве анода использовался никелевый стержень, а катода – медная подложка. Для того, чтобы контролировать и исследовать влияние покрытия параметры в процессе гальванизации, было подобрано программное обеспечение для управления Aligent E3640A. Система может работать в нескольких режимах, при постоянном токе, постоянным напряжением, импульсном токе и импульсном напряжением.

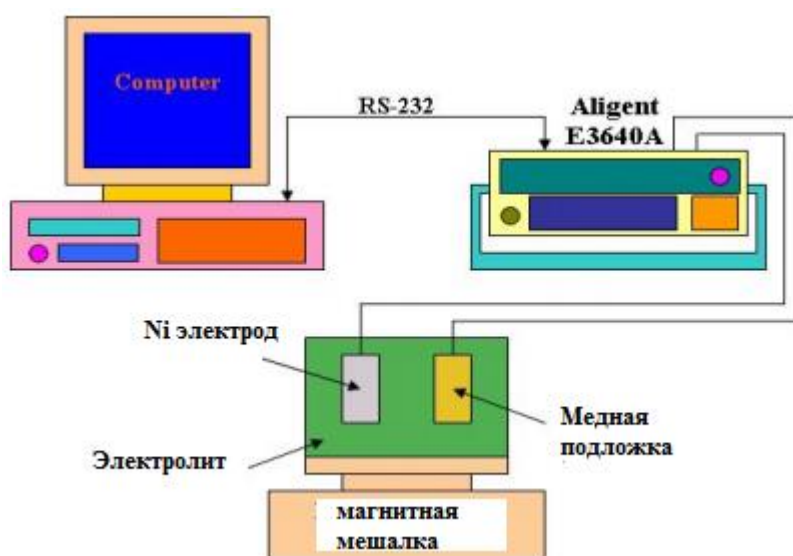


Рисунок 18 - Схема гальванической системы [28]

Для улучшения качества покрытия, УНТ должны обладать хорошей дисперсией в гальваническом растворе. Для этого, использовались различные методы диспергации, как физические, так и химические методы.

Физический метод заключался в добавлении УНТ в раствор электролита, затем он подвергался ультразвуковой обработке в течение 6 часов.

Химический метод заключался в использовании реакции диазосочетания с помощью следующих этапов:

Шаг 1: Рассеивание УНТ в растворе  $\text{HNO}_3$

Шаг 2: Ультразвуковая обработка раствора за 30 минут

Шаг 3: Фильтрация УНТ от раствора  $\text{HNO}_3$

Шаг 4: Диспергирование УНТ в суфаниловую кислоту ( $\text{NH}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{SO}_3\text{H}$ ) при температуре раствора  $70^\circ\text{C}$

Шаг 5: Удаление раствора  $\text{NaNO}_2$ , полученным на шаге 4

Шаг 6: Фильтрация и сушка УНТ из раствора  $\text{NaNO}_2$

Шаг 7: Диспергирование УНТ в электролите в течении 30 минут.

Состав используемого электролита:

1. 300 г / л сульфата никеля,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. 50 г / л хлорида никеля,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3. 40 г / л борной кислоты,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

Условия электроосаждения:

1. Объем ванны 1 литр
2. Кислотность электролита pH 4,5.
3. Температура электролита  $50^\circ\text{C}$ .
4. Импульс 10 Гц
5. В ходе эксперимента рабочий цикл импульсного тока составлял 50%, максимальная плотность тока  $15 \text{ А/дм}^2$ , минимальная плотность равна 0.
6. Скорость вращения мешалки 6,5 об/с.

## 7. Концентрация УНТ 5г/л

На рисунке 19 приведено СЭМ изображение гальванической поверхности никелевого покрытия без УНТ. Видно, что размер кристаллических частиц гальванического слоя относительно большой и неоднородный, в пределах от 200 нм до 500 нм.

На рисунке 20 приведены изображения никелевых покрытий с УНТ. На рисунке 20 а, видно, что в случае использования нефункционализированных углеродных нанотрубок, кристаллические частицы покрытия очень однородны с размером в диапазоне от 100 нм до 150 нм. Кроме того, наблюдается присутствие УНТ внедренные в никелевое покрытие.

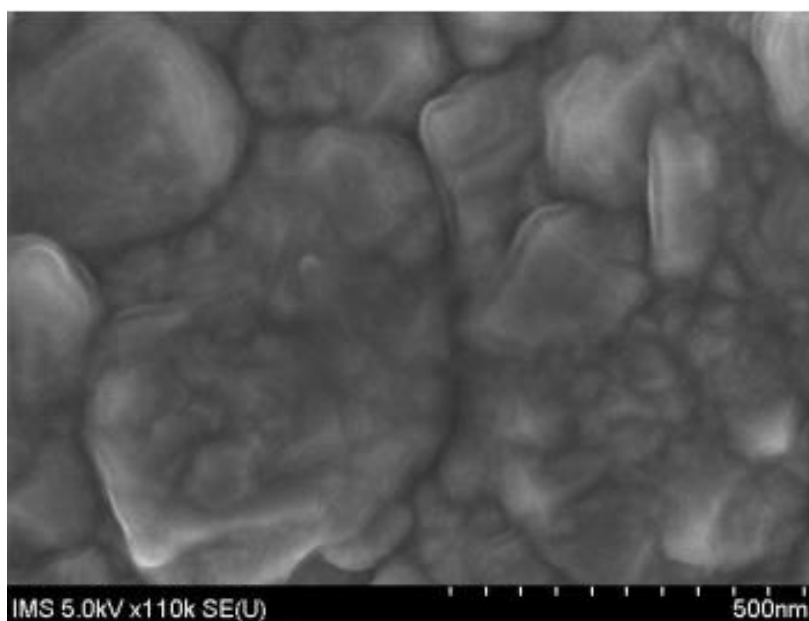


Рисунок 19 - СЭМ изображение никелевого покрытия без УНТ [28]

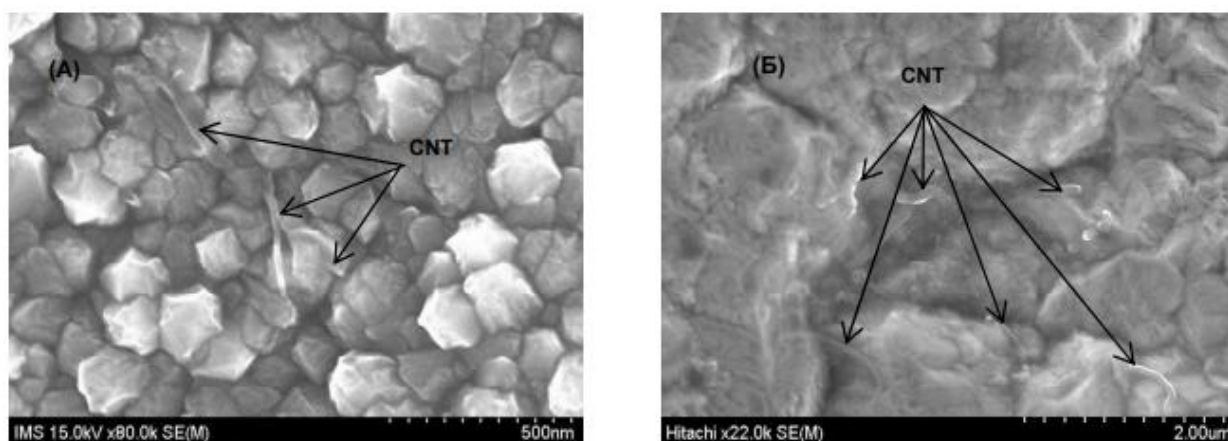


Рисунок 20 - Сэм изображение (а) нефункционализированной поверхности никель-УНТ, (б) функционализированной поверхности никель – УНТ [28]

Как видно из рисунка 20 б, в случае использования функционализированных УНТ кристаллические частицы покрытия выглядят менее структурными по сравнению с рисунком 20 а. Что говорит о том, что плотность функционализированных УНТ в покрытии (рисунок 20 б) выше, чем плотность УНТ в нефункционализированных углеродных нанотрубок на покрытии (рисунок 20 а).

СЭМ-изображение нефункционализированного никелевого покрытия при небольшом увеличении показано на рисунке. 21 а. Видно, что поверхность покрытия не очень гладкая, и есть некоторые микро-агломераты. Это означает, что дисперсия УНТ в растворе была недостаточно хорошей, и УНТ имеют тенденцию собираться, образуя микрокластер на никелированной поверхности. Из СЭМ-изображения на рисунке 21 б, видно, что функционализированное покрытие из Ni – УНТ гораздо более гладкое по сравнению с нефункционализированным покрытием Ni-УНТ. Это объясняется лучшей дисперсией функционализированных УНТ в растворе Уоттса.

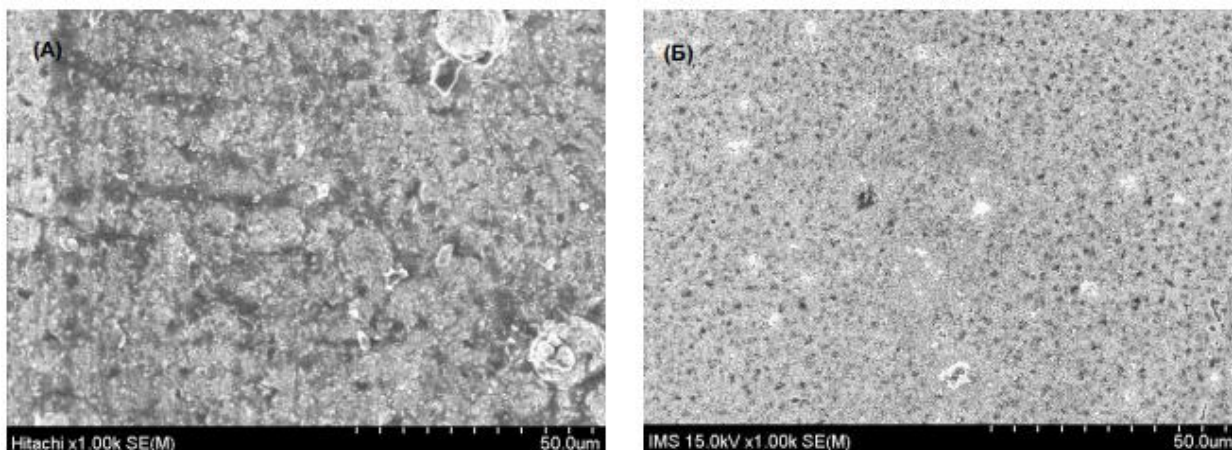


Рисунок 21 - СЭМ изображение при небольшом увеличении нефункционализированной поверхности покрытия Ni-УНТ (а), и функционализированная поверхность покрытия Ni-УНТ (б) [28]

Исследование на микротвердость покрытия (рисунок 22) показали, что твердость немодифицированного никелевого покрытия, не функционализированного покрытие Ni - УНТ и функционализированного покрытия Ni - CNT составляли 0,672 ГПа, 1,08 ГПа, 1,97 ГПа.

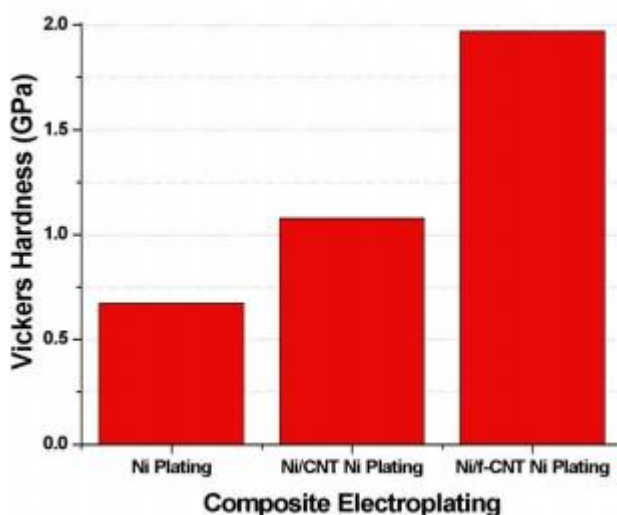


Рисунок 22 - Твердость по Виккерсу никелевых покрытий [28]

Анализ результатов показал, что нефункционирующее покрытие в 1,8 раза тверже, чем обычное никелевое покрытие Ni, а функционализированное покрытие почти в 3 раза прочнее, чем обычное покрытие Ni. Это объясняется тем, что концентрация УНТ в функционализированном покрытии была выше, чем концентрация в обычном никелевом покрытии с нефункционирующими УНТ

В заключении авторы пришли к выводу, что УНТ являются превосходными аддитивными компонентами для никелевого гальванопокрытия.

## **2.7 Выводы по второй главе**

Во второй главе представлены основные теоретические сведения об углеродных нанотрубках. В главе освещены типы, свойства и способы получения УНТ.

Так как углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств, например, высокое значение модуля Юнга, при высоком значении прочности, углеродные нанотрубки имеют перспективу использования в гальванике в качестве модификаторов электролитов.

Анализ российских и зарубежных производителей углеродных нанотрубок показал, что существующая тенденция к снижению стоимости углеродных нанотрубок, позволит в дальнейшем увеличить долю углеродных нанотрубок в качестве модификаторов гальванических процессов. Однако общее использование углеродных нанотрубок в гальванических производствах до сих пор крайне мало, а влияния на различные электролитические процессы мало изучены, что делает углеродные нанотрубки интересным и перспективным материалом. Так как для современного гальванического производства покрытий, крайне важно получение улучшенных или возможно



новых свойств покрытий. Одним из возможных решений этих задач могут быть углеродные нанотрубки.

УНТ позволяют получать положительные результаты в покрытиях при значительно меньших концентрациях, в отличие от существующих углеродных наноматериалов, например, ультрадисперсных наноалмазов.

Было освещены результаты научных работ по исследованию влияния УНТ на электролитические никелевые покрытия. По данным результатам можно сделать вывод о том, что УНТ существенно влияют на ряд показателей качества покрытий. Повышается микротвердость, уменьшается количество пор, улучшается стойкость к стиранию и коррозионностойкость никелевых покрытий.

### **Глава 3. Методика приготовления модифицированного электролита и методы исследования его свойств. Методы исследования морфологии поверхности электроосажденного никеля**

#### **3.1 Методика приготовления электролита для электроосаждения никелевых покрытий с добавкой суспензии с углеродными нанотрубками**

В ходе подготовки никелевого электролита необходимо соблюдать меры предосторожности, согласно ГОСТ EN 340-2012 [4], для этого все операции нужно выполнять в защитных перчатках, так как никель является аллергенным металлом.

В процедуру подготовки никелевого электролита входит:

Подготовка емкости (ванны) для никелирования, тщательная ее промывка дистиллированной водой и последующая сушка.

Взвешивание солей никеля 7 водного сернокислого ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) на электронных весах (70,25 г), для предотвращения возможного загрязнения солей, необходимо использовать в качестве подложки на весах титровальную бумагу, (рисунок 23).



Рисунок 23 - Взвешивание солей никеля на электронных весах

Смешивание солей никеля в гальванической емкости с дистиллированной водой (125мл), до полного растворения соли.

Установка гальванической емкости на штативе внутри водяной бани и установка необходимой температуры термостата, (рисунок 24).

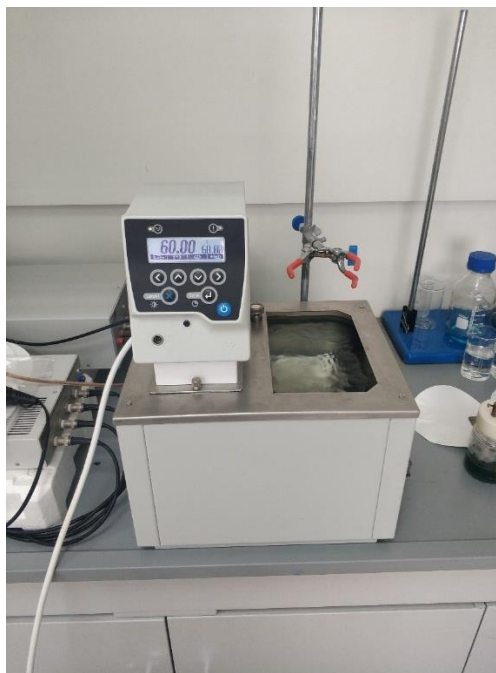


Рисунок 24 -Термостат с крепежным штативом

Прогревание электролита в течении 20 минут, при температуру 55 и 60°C в зависимости от стадии исследования.

Добавление суспендированных в ПАВ углеродных нанотрубок, в состав электролита. Концентрации УНТ составляли: 0.01 мл, 0.05 мл, 0.2 мл, 0.5 мл, 0.1 мл.

### **3.2 Методика определения вязкости и кислотности электролитов**

Для определения вязкости электролита использовался вискозиметр BROOKFIELD DV2T, (рисунок 25)



Рисунок 25 - Вязкозиметр BROOKFIELD DV2T

Вязкость чистого и модифицированных электролитов, комнатной температуры измерены и приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Вязкость никелевых электролитов

Концентрация УНТ	Вязкость
0,01 мл	10,08 сСт
0,05 мл	9,78 сСт
0,2 мл	9,54 сСт
0,5 мл	9,93 сСт
Чистый электролит	10,35 сСт

Для определения кислотности использовался РН метр HANNA HI2211, (рисунок 26).



Рисунок 26 - РН метр HANNA HI2211

Кислотность чистого и модифицированных электролитов, комнатной температуры измерены и приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Кислотность электролитов

Концентрация УНТ	РН
0,01 мл	4.02
0,05 мл	3.97
0,2 мл	3.76
0,5 мл	3.88
Чистый электролит	4.11

### **3.3 Микроскопический метод исследования морфологии поверхности электроосажденного никеля**

Для исследования морфологии поверхности электролитического никеля использовался сканирующий электронный микроскоп CARL ZEISS SIGMA (рисунок 27).



Рисунок 27 - Сканирующий электронный микроскоп CARL ZEISS SIGMA

В качестве образцов для исследования применялись никелевые покрытия, осажденные на стальные сетки марки 10X18Н10 размером 1x2 см и медные пластины размером 1.5x1.5 см.

Перед исследованием образцы тщательно промывались дистиллированной водой и просушивались в течении 5 минут. Все образцы помещались в герметичные контейнеры для предотвращения контакта с возможными загрязнениями.

### **3.4 Выводы по третьей главе**

В третьей главе была описана методика приготовления электролита никелирования, его модификация различными концентрациями жидкой суспензии с углеродными нанотрубками с концентрациями (таблица 10):

Таблица 10 – Концентрации углеродных нанотрубок

Концентрация УНТ
0,01 мл
0,05 мл
0,2 мл
0,5 мл

Описаны методики измерения вязкости и кислотности электролитов, а также влияния УНТ на эти параметры.

Описаны методики подготовки образцов для исследования в сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS SIGMA.

Представлен метод исследования морфологии поверхности электроосажденного никеля – сканирующая электронная микроскопия

Представленное аппаратное оформление:

Сканирующий электронный микроскоп CARL ZEISS SIGMA

РН метр HANNA HI2211

Вискозиметр BROOKFIELD DV2T

Термостат с крепежным штативом

Электронные весы.

## **Глава 4. Электроосаждение. Подготовка образцов. Результаты электроосаждения никеля из электролита, модифицированного углеродными нанотрубками**

Электролитическое никелевое осаждение производилось на подложки из медных пластин и полосок из стальной нержавеющей сетки марки 10X23H18.

В качестве источника тока использовался гальваностат ELINS ПИ-50PRO-3. Управление процессом происходило с помощью периферизированного программного обеспечения, установленного на персональном компьютере.

В качестве анода использовалась никелевая пластина 3x3 см и толщиной 0,4 см. Электроды из медной проволоки сечением 1.5 мм.

Параметры электроосаждения для стальной сетки:

1. Режим осаждения – гальваностатический
2. Плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup> и 9 А/дм<sup>2</sup>
3. Время осаждения 10, 20, 40, 50, 60, 600, 1200 сек.
4. Температура электролита 60°C

Параметры электроосаждения для медных пластин

1. Режим осаждения – гальваностатический
2. Плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>
3. Время осаждения 20 минут.
4. Температура электролита 55°C

Подготовка образцов к нанесению покрытий проходила в несколько этапов:

1. Обезжиривание в изопропиловом спирте
2. Ультразвуковая обработка образца в пробирке с изопропиловым спиртом, 5 минут, (рисунок 28).
3. Тщательная промывка дистиллированной водой.
4. Сушка феном, в течении 5 минут, с обеих сторон.



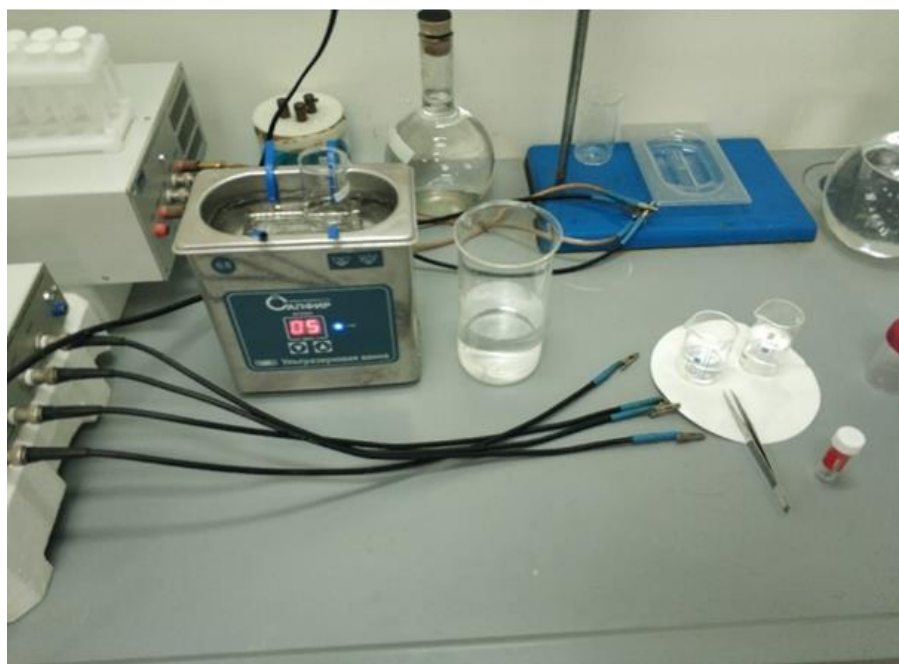


Рисунок 28 -Ультразвуковая очистка образцов

5. Закрепление образца в зажим катода с помощью пинцета, для предотвращения загрязнения поверхности, (рисунок 29).

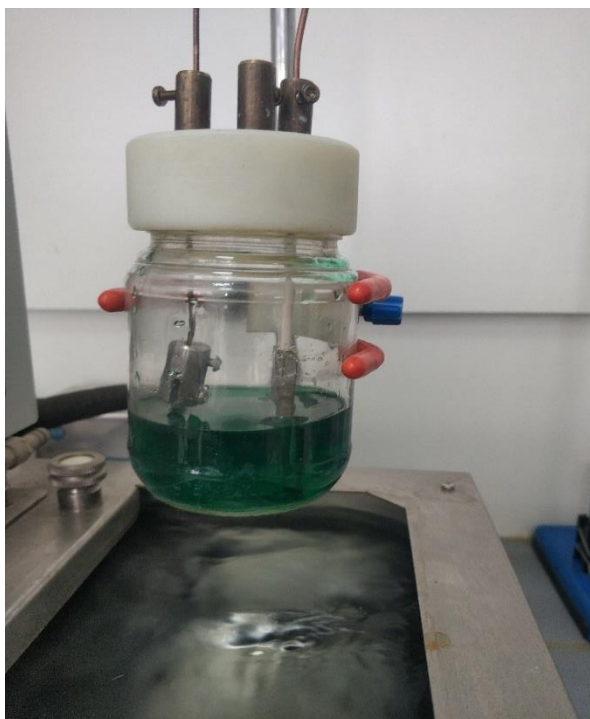


Рисунок 29 - Закрепление образца

Проведенные исследования полученных микрофотографий показали, что существует влияние углеродных нанотрубок на структуру сформированных покрытий. В зависимости от концентраций УНТ, наблюдалось изменение размеров кристаллов никеля, как на стальной подложке, так и на медной. На рисунке 30. можно наблюдать структуру поверхности никеля, полученного из электролита без модификации углеродными нанотрубками на медной подложке.

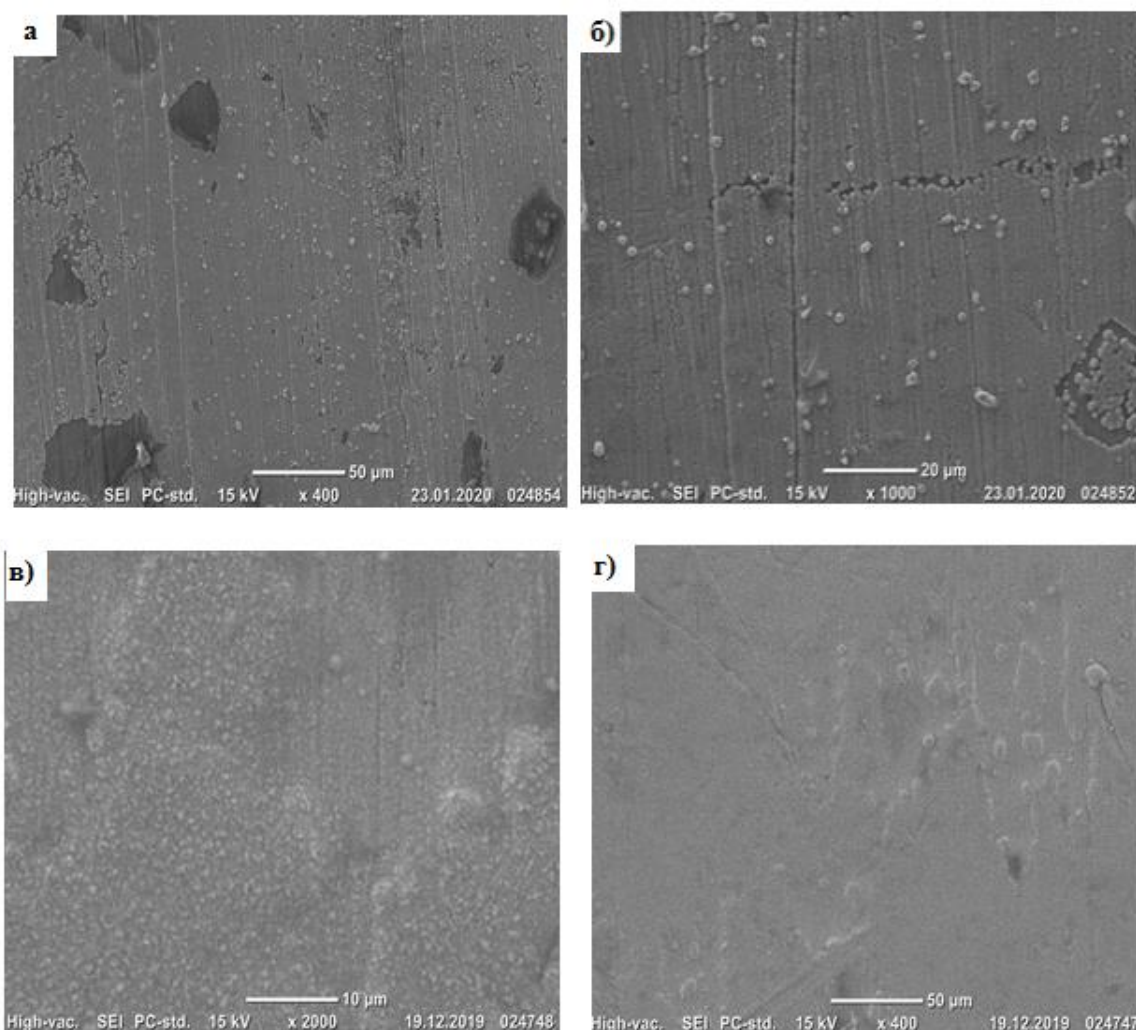


Рисунок 30 - СЭМ изображения никелевого покрытия на медной подложке без модификации УНТ

Как видно, структура покрытия (рисунок 30 а) имеет только один слой, само покрытие получилось неоднородным, с отслоениями и местами

отсутствует. На рисунке 30 б, наблюдается схожая картина, виднеется начало образования второго слоя, в виде крупных зародышей никелевых кристаллов. На рисунке 30 в-г, та же медная пластина что и на рисунке 30 а-б, только нижний край, как видно на изображении покрытие получилось равномерным, с наличием зарождения формирования второго слоя. Из чего можно сделать вывод, что покрытия без модификации УНТ получаются неравномерными по всей площади подложки и имеют тенденцию роста слоев поверх островков кристаллизации, несформировавших первый слой.

При добавлении углеродных нанотрубок 0,01 гр. в раствор электролита происходит формирование никелевых частиц, размеры которых приблизительно от 200 до 600 нм. Покрытие получается равномерным по всей площади подложки, формируется несколько слоев и так же, появляется ярко выраженный металлический блеск, (рисунок 31).

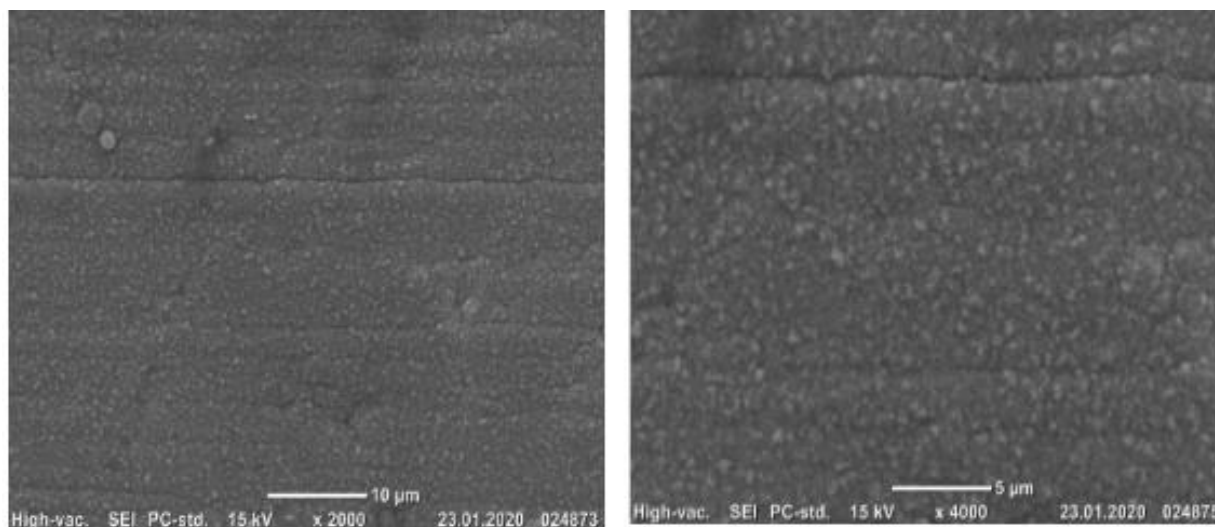


Рисунок 31 - Микрофотографии покрытий полученных с добавлением УНТ 0.01 гр

При концентрации УНТ в электролите 0.05 гр, (рисунок 32) покрытия получаются равномерными по всей площади подложки, формируется несколько слоев с размерами частиц от 400 нм, до 2,5 мкм. Покрытия имеют выраженный металлический блеск.

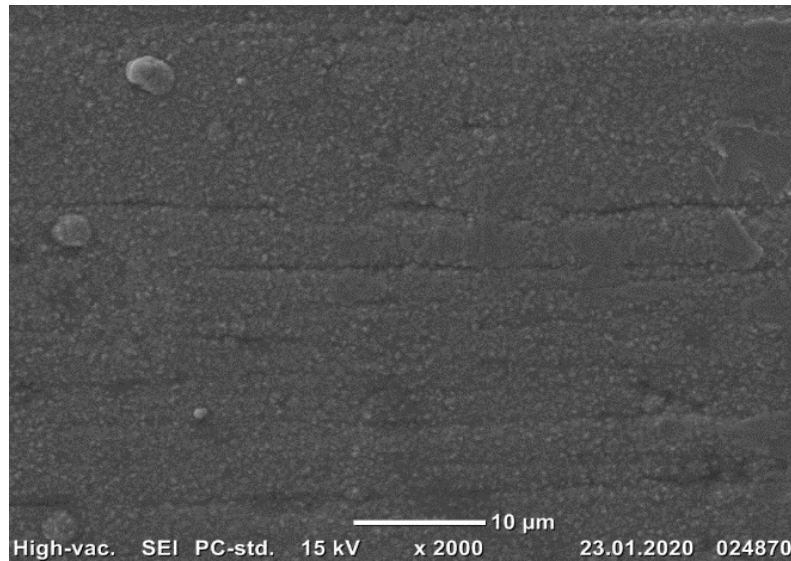


Рисунок 32 - Микрофотографии покрытия полученных с добавлением УНТ  
0.05 гр

При концентрации УНТ в электролите 0.2 гр, (рисунок 33), покрытия получаются равномерными по всей площади подложки, формируется несколько слоев с размерами частиц от 400 нм, до 600 нм. Покрытия имеют выраженный металлический блеск.

При концентрации УНТ в электролите 0.5 гр, (рисунок 34) на поверхности уже сформировавшегося никелевого покрытия формируются более крупные кристаллические образования от 2 до 6 мкм, что представляет собой крайне неоднородную поверхность.

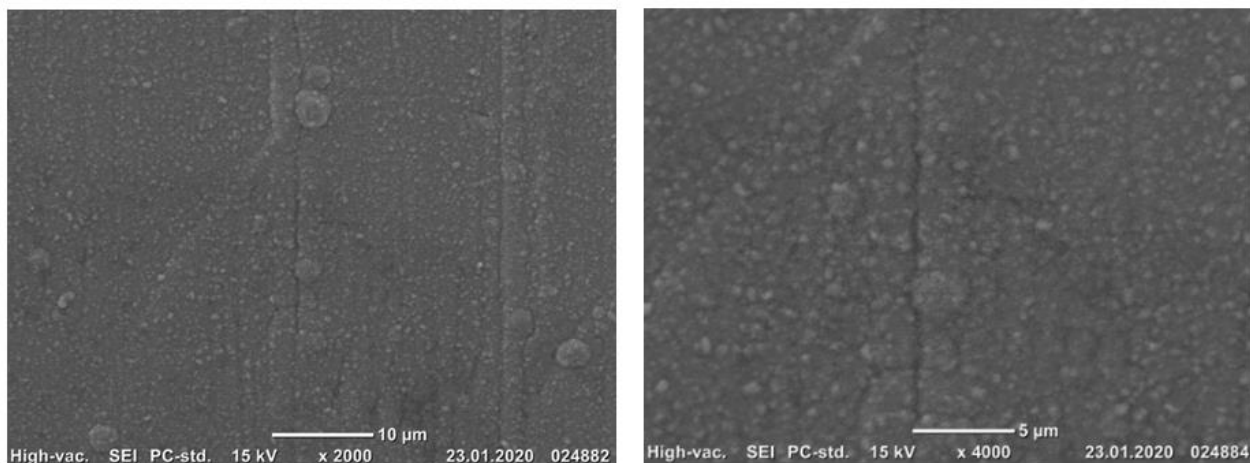


Рисунок 33 - Микрофотографии покрытий полученных с добавлением УНТ 0.2 гр

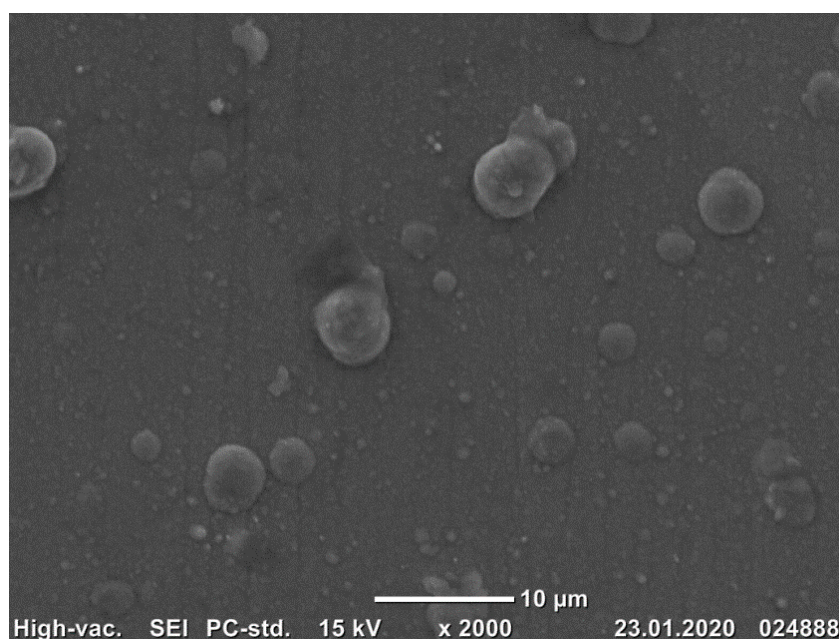


Рисунок 34 - Микрофотография покрытия, полученного с добавлением УНТ 0.5 гр

При концентрации УНТ в электролите 1 гр, (рисунок 34) на поверхности уже сформировавшегося никелевого покрытия формируются крупные шарообразные кристаллические образования, размеры которых от 1 до 6 мкм.

Такое покрытие становится более матовым, по сравнению с другими покрытиями в состав электролитов которых включены УНТ.

Для модифицированных покрытий, нанесенных на металлическую сетку характерно такое же формирование никелевых частиц, как и на медной основе. На рисунке 35 можно наблюдать структуру покрытий модифицированных 0.05 гр УНТ.

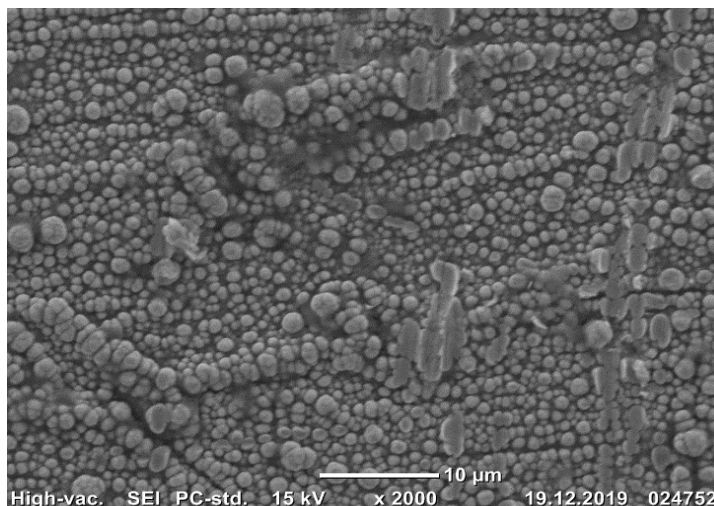


Рисунок 34 - Микрофотография покрытия, полученного с добавлением УНТ 1 гр

При модификации электролита 1 гр УНТ, электролитические покрытия, сформированные на стальной сетке при плотности тока  $9 \text{ A/дм}^2$ , имеют крупную кристаллическую структуру, с характерными дендритными образованиями по краям сетки, (рисунок 36).



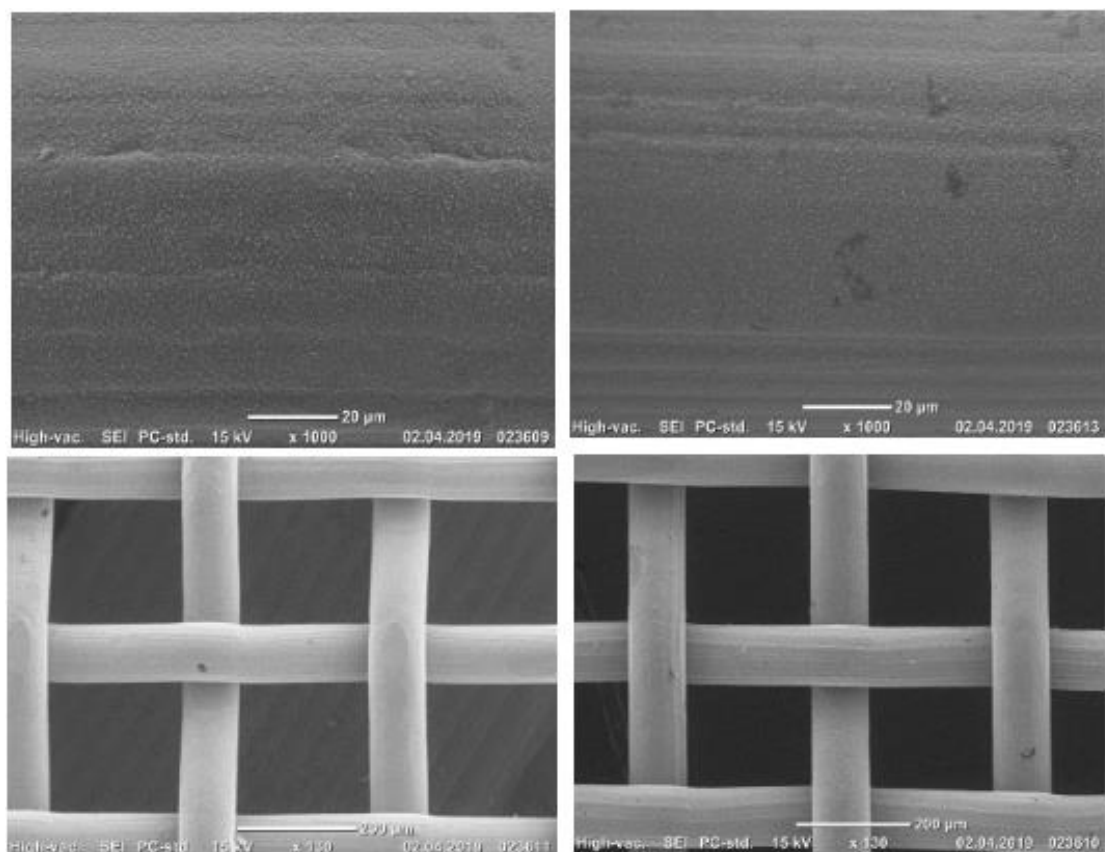


Рисунок 35 -Микрофотография покрытия, полученных с добавлением УНТ 0,05 гр

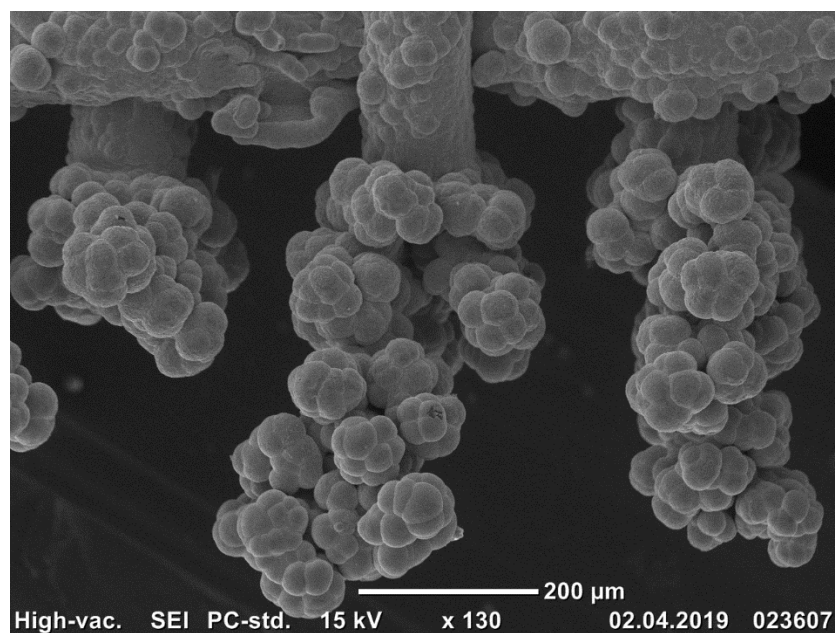


Рисунок 36 - Микрофотография покрытия, полученных с добавлением УНТ 1 гр

## **4.1 Выводы по четвертой главе**

Был проведен ряд экспериментов, с концентрациями углеродных нанотрубок в электролитах никелирования при различных параметрах электроосаждения, на разных металлических подложках. По результатам экспериментов можно сделать выводы об влиянии концентрации УНТ на размеры кристаллов электролитического никеля, и как следствие влияние на микротвердость получаемых покрытий. Было определено, что УНТ влияют на металлический блеск покрытий, а также скорость образования сплошного покрытия.



## Заключение

Проведенный анализ российских и зарубежных научных работ в области применения углеродных нанотрубок в составах электролитов никелирования, показал:

Углеродные нанотрубки влияют на формирование кристаллов никеля при электролитическом осаждении. В зависимости от первоначальных свойств УНТ, а также различных параметров осаждения можно добиться улучшения показателей микротвердости покрытий, коррозионной стойкости, ускорения формирования покрытия, уменьшению порообразований, получению блестящих или матовых покрытий, изменений формы и размеров кристаллов осажденного никеля.

При сравнении с покрытиями без применения углеродных нанотрубок, при тех же самых условиях электроосаждений все выше перечисленные показатели могут быть улучшены модификацией электролитов.

На сегодняшний день ведутся активные исследования применения углеродных нанотрубок в области электролитических осадений металлов, в частности никеля. Данный способ получения покрытий с улучшенными свойствами можно считать актуальным и перспективным.

В отличие от других наноматериалов применяемых в качестве модификаторов, углеродные нанотрубки позволяют получать полезные изменения свойств покрытий при малых концентрациях, с учетом того, что стоимость УНТ на рынке наноматериалов с каждым годом уменьшается, и на сегодняшний день уже дешевле ультрадисперсных наноалмазов практически в два раза, рентабельность их применения возрастает.

Проведенные исследования влияния разных концентраций углеродных нанотрубок в составе электролита никелирования на структуру покрытия электролитического никеля показали:

Углеродные нанотрубки влияют на скорость формирования и структуру кристаллического никелевого покрытия. Покрытия получаются более мелкодисперсными, в несколько слоев, а значит теоретически повышается их микротвердость и коррозионностойкость. Наиболее мелкокристаллическое покрытие образовывается при добавлении в электролит 0,01 гр углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки влияют на образование металлического блеска никелевых покрытий. Так, визуальный осмотр позволил определить, что наиболее блестящее покрытие образуется при внедрении в электролит 0,01 гр углеродных нанотрубок. При концентрации 1 гр, никель приобретает полублестящие покрытие.

При осаждении никеля на стальную сетку при плотности тока в  $9 \text{ A/дм}^2$ , с концентрацией УНТ в электролите 1 гр, быстро образуются дендритные образования, что теоретически можно использовать при создании никелевых нанопорошков.

## Список используемой литературы

1. ГОСТ 5272-68. Коррозия металлов. Термины (с Изменениями N 1, 2). [Текст]. – Введ. 1969-01-01.
2. ГОСТ 9.303—84. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. [Текст]. – Введ. 1985-01-01.
3. ГОСТ 9.306-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Виды, ряды толщ и обозначения. [Текст]. – Введ 1987-01-01.
4. ГОСТ EN 340-2012. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная. Общие технические требования. [Текст]. – Введ. 2013-09-01
5. ГОСТ ISO/TS 80004-3-2014. Нанотехнологии. Часть 3. Нанообъекты углеродные. Термины и определения. [Текст]. - Введ. 2016-01-01. - М.: Стандартиформ, 2015. – 10 с
6. ГОСТ Р 50.05.03-2018. Система оценки соответствия в области атомной энергии. Оценка соответствия в форме контроля. Унифицированные методики. Ультразвуковой контроль и измерение толщины монометаллов, биметаллов и аतिकоррозионных покрытий. [Текст]. – Введ. 2018-03-01
7. Детонационные нанодиамазы [электронный ресурс]: Текст. – Загл. С экрана.  
– Режим доступа: [http://sktb-technolog.ru/nanodiamonds\\_in\\_composite\\_materials/5399\\_5/](http://sktb-technolog.ru/nanodiamonds_in_composite_materials/5399_5/). – 10.05.20
8. Дьяков И.А. Научные и технологические основы получения наноструктурных гальванических покрытий.:дис.... д. т.н. 05.16.08, Тамбовский государственный технический университет. Тамбов, 2018, С.332
9. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – С. 1191-1231.

- 10.Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Соровский образовательный журнал 1999. №3, С. 111-115
- 11.Кирчанов В.С. К 43 Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В.С.Кирчанов; Пермский нац. исслед. политех. ун-т. – Пермь. Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та 2016- 193 с.
- 12.Коммерческий рынок нанотехнологий в России (Вер.5) [Электронный ресурс]: Отчет. - Загл. с экрана. - Режим доступа: <http://researchchart.ru/report/nanotechnology-market.htm>. – 10.05.20
- 13.Краткий справочник гальванотехника / Ильин В.А. - Санкт-Петербург, 1993. 31-38 с
- 14.Краткий справочник гальванотехника / Ямпольский А.М., Ильин В.А. – Л.: Машиностроение, 1981.-269 с.
15. Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие/ В.И. Мамаев. – Киров : ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013. – 208 с.
- 16.Мищенко С.В., Ткачев А.Г. / Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.; ил.
- 17.Молодык Н.В., Зенкин А.С. М75 Восстановление деталей машин. Справочник.- М.: Машиностроение, 1989. – 480 с.: ил.
- 18.Пат. 2169798 Российская Федерация, МПК7 C25D3/22, C25D15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе цинка [Текст] / Лунг Бернгард, Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Сабурбаев В.Ю.; заявитель и патентообладатель Лунг Бернгард, Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Сабурбаев В.Ю. – № 2000104907/02; заявл. 21.02.2000; опубл. 27.06.2001; Бюл. № 18. - 20 с
- 19.Родзевич А.П., Комарова Е.Ю., Стаханова Н.С. Гальванические покрытия // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. 2010. №3. С. 6-7
- 20.Ткачев А.Г., Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А. Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических

- покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. –Т. 18. –С 17-21.
- 21.УНТ серии «Таунит» [Электронный ресурс]: Текст. – Загл. С экрана. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit>. – 10.05.20
- 22.Ю.В. Литовка, Ю.И. Головин, А.Г. Ткачев, В.М. Васюков, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов, Л.Е. Пляков, Е.Ю. Исаева / Модифицирование никелевых покрытий углеродными нанотрубками разными методиками// Вестник ТГУ. 2009. Т. 4, вып. 3, С. 218-220
- 23.Ю.В. Литовка, Ю.И. Головин, А.В. Шуклинов и др / Никелевое гальванохимическое покрытие, модифицированное углеродными нанотрубками. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 1. С. 31-34
- 24.Arai, S. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition [Text] / S. Arai, M. Endo, N. Kaneko // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 641–644
- 25.Collins, P.O. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes [Text] / P.O. Collins, A. Zettl // Applied Physics Letters. – 1996. –V. 69. – P. 1969.
- 26.Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating [Text] / X.H. Chen [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 191. – P. 351– 356.
- 27.Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings [Text] / L. Shi [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – P. 4870 – 4875.
- 28.High Hardness Nickel -Carbon Nanotubes Composite Electroplating [Text] / B. Hung [et. al.] // Advances in Research. - 2017. 11(3): 1-6
- 29.ISO 6892-1998. Metallic materials — Tensile testing at ambient temperature. [Текст]. – Введ 1998-03
- 30.Scientific Basis for the Definition of the Term «nanomaterial» [Text] / J. Bridges [et al.]; Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. - Brussels, 2010. - 43 p

31. The effects of electrodeposition current density on properties of Ni– CNTs composite coatings [Text] / C. Guo [et al.] // Surface & Coatings Technology.– 2008. – V. 202. – P. 3246–3250
32. The effects of pulse–reverse parameters on the properties of Ni–carbon nanotubes composite coatings [Text] / C. Guo [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – P. 9491–9496.