Насрауи Марием. Хромовые гальванические покрытия, модифицированные комбинацией углеродных наноматериалов;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»], 2021

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Насрауи Марием**

**ХРОМОВЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМБИНАЦИЕЙ УГЛЕРОДНЫХ**

**НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**05Л6.08 - Нанотехнологии и наноматериалы
(химия и химическая технология)**

Диссертация на соискания учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Ю.В. Литовка

Тамбов-2021

СОДЕРЖАНИЕ

[Ведение 5](#bookmark0)

ГЛАВА Г ОБЗОР МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ МИКРОТВЁРДОСТИ ХРОМОВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ 12

1. Общие сведения о хромовом покрытии 12
2. Методы повышения микротвёрдости гальванических покрытий, связанные с технологическими режимами процесса 17
3. Методы повышения микротвёрдости гальванических покрытий, связанные с использованием добавок в электролиты 23
4. Химические добавки 25
5. Углеродные наноматериалы 27
6. [Наноалмазы 29](#bookmark4)
7. [Однослойные углеродные нанотрубки 35](#bookmark5)
8. Многослойные углеродные нанотрубки 37
9. [Оксид графена 40](#bookmark6)
10. Постановка задачи исследования 43

[ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 44](#bookmark9)

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ХРОМОВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ 46

1. Традиционный технологический процесс хромирования в стандартном

электролите 46

1. Подготовка деталей 46
2. Приготовление электролита 47
3. Режим хромирования 48
4. Операция добавления и распределения наноматериалов в

электролите 51

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 53

з

[ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ 54](#bookmark10)

1. [Лабораторная установка 54](#bookmark11)
2. Операция поддержания заданной концентрации углеродных

наноматериалов в электролите хромирования 61

1. Методика определения микротвёрдости гальванических покрытий.... 67

3.4. Диагностика углеродных наноматериалов 69

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 69

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ НАНОДОБАВОК НА МИКРОТВЁРДОСТЬ ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ 70

1. Модификация электролита хромирования отдельно одно-,

многослойными углеродными нанотрубками, наноалмазами и оксидом графена 70

1. Модификация электролита хромирования наноалмазами 71
2. Модификация электролита хромирования однослойными

углеродными нанотрубками 72

1. Модификация электролита хромирования многослойными

углеродными нанотрубками 74

1. Модификация электролита хромирования оксидом графена 76
	1. [Модификация электролита хромирования смесью наноматериалов 78](#bookmark16)
		1. Экспериментальное исследование концентраций смеси МУНТ

«Таунит» и наноалмазов, при которых достигается наивысшая микротвёрдость хромового покрытия 79

* + 1. Экспериментальное исследование концентраций смеси МУНТ

«Таунит» и ОУНТ, при которых достигается наивысшая микротвёрдость хромового покрытия 81

* + 1. Экспериментальное исследование концентраций смеси МУНТ

«Таунит» и оксида графена, при которых достигается наивысшая микротвёрдость хромового покрытия 84

* + 1. Экспериментальное исследование концентраций смеси МУНТ «Таунит», наноалмазов и оксида графена, при которых достигается наивысшая микротвёрдость хромового покрытия 86
	1. Сравнение результатов по определению микротвёрдости хромового

покрытия с добавлением различных углеродных нанодобавок 88

* 1. Механизм влияния углеродных нанодобавок на микротвёрдость

хромового покрытия 91

* 1. Экономическая эффективность разработанных технологий 99

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 99

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 101](#bookmark19)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 103](#bookmark20)

ПРИЛОЖЕНИЕ А 119

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 137

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы**

Углеродные нанотрубки (УНТ), наноалмазы и оксид графена относятся к семейству углеродных наноматериалов.

Они привлекли большое внимание в науке, технике и промышленности благодаря своим необычным физическим, химическим, оптическим, механическим и термическим свойствам: высокая прочность, хорошие электропроводность и теплопроводность, высокие значения упругой деформации, химическая и термическая стабильность.

Хромовые гальванические покрытия получили широкое распространение в машиностроении для придания деталям защитных, декоративных и специальных свойств. Среди специальных свойств выделяется износостойкость, связанная с высокой твёрдостью хрома. Если твёрдость стали Ст20 составляет 167 кг/мм2, то микротвёрдость традиционного хромового гальванического покрытия имеет

•Л

значение 750 - 900 кг/мм . Нанесение твёрдого хромового покрытия толщиной 30 - 100 мкм на поверхность детали из чёрной стали позволяет увеличить срок её эксплуатации при работе на трение в два - три раза [1,2].

В условиях повышающейся конкуренции, машиностроительные предприятия стремятся повышать качество своей продукции. Требования к износостойкости деталей, покрытых хромом, увеличиваются, особенно для деталей, работающих в экстремальных условиях (например, поршневые кольца двигателей автомобиля). Соответственно, разрабатываются новые и совершенствуются известные технологии.

Одним из направлений повышения твёрдости хромовых покрытий (в гальванотехнике для покрытий применяется термин «микротвёрдость», которым мы и будем в дальнейшем оперировать) является использование различных добавок в электролиты. В частности, в последние десятилетия положительные результаты получены при добавлении в электролиты нанодобавок - оксидов, карбидов, нитридов, углеродных наноматериалов. При этом с точки зрения экономических показателей, предпочтительным является использование углеродных наноматериалов, так как в настоящее время налажен выпуск в промышленных масштабах многослойных углеродных нанотрубок «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г.Тамбов [3]), однослойных углеродных нанотрубок «TUBALL» (000«0CSiAl», г.Новосибирск [4]), наноалмазов (ФГУП «СКТБ «Технолог»», г. Санкт-Петербург [5]), оксида графена (ООО «НаноТехЦентр», г.Тамбов [3]) и др. Следствием перехода от лабораторных установок к промышленным явилось резкое снижение цены углеродных наноматериалов.

**Степень разработанности темы**

Вопросами применения углеродных наноматериалов в гальванотехнике занимались отечественные и зарубежные учёные Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Н. Целуйкин, Е.Г. Винокуров, Т.В. Резникова, С.В. Водопьянова, R.C. Smith, H.W. Goh, Х.Н. Chen, H.N. Xiao, R. Saito, Jean-Charles Dupin, A.Vehanen, M.Y.Rekha, B.M. Praveen, Christophe Holterbach, E. Osawa и др.

Улучшение свойств гальванических покрытий было выявлено при добавлении в электролиты таких углеродных нанодобавок, как наноалмазы [6-14]; многослойные углеродные нанотрубки [6,9, 15-37]; однослойные углеродные нанотрубки [38]; оксид графена [39, 40].

В диссертации было выдвинуто предположение, что совместное использование наноуглеродных материалов (наноалмазов, одно- и многослойных углеродных нанотрубок, оксида графена) может дать эффект, превышающий эффект от каждой добавки в отдельности.

**Целью настоящей работы** является увеличение микротвёрдости хромовых гальванических покрытий методами электрохимического осаждения из стандартного электролита, содержащего сочетания углеродых наноматериалов (одно- и многослойных углеродных нанотрубок, наноалмазов и оксида графена).

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

1. Обобщение литературных сведений по существующим методам повышения микротвёрдости как традиционных гальванических покрытий, так и модифицированных нанодобавками для выявления недостатков существующих технических решений и обоснования необходимости использования углеродных наноструктур.
2. Исследование процесса нанесения модифицированных углеродными наноматериалами и их комбинациями хромовых гальванических покрытий.
3. Установление зависимости увеличения микротвёрдости от концентрации наноматериалов в электролите хромирования.
4. Выявление механизма влияния наноматериалов на изменение микротвёрдости хромового покрытия.

**Научная новизна**

1. Впервые для повышения микротвёрдости хромового гальванического покрытия использовано модифицирование гальванического электролита хромирования смесью наноматериалов: однослойных и многослойных углеродных нанотрубок, наноалмазов и оксида графена.
2. Разработаны технологические процессы получения

наномодифицированного хромового покрытия, отличающиеся дополнительной операцией добавления в

электролит для повышения микротвёрдости наноматериалов: одно- и многослойных углеродных нанотрубок, наноалмазов и оксида графена по отдельности и в виде комбинаций.

1. Выявлено, что увеличение микротвёрдости хромового покрытия обусловлено сочетанием двух механизмов: введением наноалмазов в металл покрытия (хром) и появлением дополнительных центров кристаллизации на дефектах углеродных нанотрубок и оксида графена.

**Практическая значимость**

1. Предложен технологический процесс получения хромовых гальванических покрытий с повышенной микротвёрдостью.
2. Экспериментально подтверждена состоятельность использования предложенного технологического процесса для увеличения микротвёрдости хромовых покрытий и срока службы полученных деталей.
3. Экспериментально исследованы концентрации наноматериалов по- отдельности и в виде сочетаний, при которых микротвёрдость хромового покрытия наивысшая: концентрация однослойных углеродных нанотрубок 50 мг/л; концентрация многослойных углеродных нанотрубок 80 мг/л, концентрация наноалмазов 12 г/л и концентрация оксида графена 10 мг/л. **Положения, выносимые на защиту**
4. Модернизированный технологический процесс нанесения хромовых гальванических покрытий, включающий дополнительные операции добавления углеродных наноматериалов в электролит хромирования по отдельности и в виде сочетаний, распределения их в электролите и поддержания необходимых концентраций наноматериалов в электролите.
5. Результаты экспериментального определения влияния комбинаций

углеродных наноматериалов на микротвёрдость хромовых покрытий. При всех исследованных вариантах добавок в электролит хромирования сочетания углеродных наноматериалов микротвёрдость хромовых покрытий повышалась. Наилучший результат получен при использовании смеси наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок. Микротвёрдость

наномодифицированного хромового покрытия повысилась на 27%.

1. Результаты изучения механизма увеличения микротвёрдости хромового покрытия: выявлено сочетание двух механизмов: внедрения наноалмазов в металл покрытия и появления дополнительных центров кристаллизации на дефектах углеродных нанотрубок.

**Степень достоверности и апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были доложены на: XV Международном совещании «Chemistry» (г. Париж, 2018 г.); 27 Международной научно-технической конференции «Современные технологии в задачах управления, автоматики и обработки информации», (г.Алушта, Крым, 2018 г.); XXII Международной научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении» (г. Пенза, 2019 г.); ІІІ-Intemational Scientific-Practical Conference "Graphene and related structures: synthesis, production, and application" (г. Тамбов, 2019г.); XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г. Москва, 2019 г.); конференции «Новые материалы XXI века разработка, диагностика, использование» (г. Москва, 2020 г.).

**Соответствие специальности научных работников.** Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология): 3.5. Исследование процессов нанесения покрытий из наноструктурированных материалов на различные наполнители; 3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 работы в реферируемых журналах из перечня ВАК, 1 статья в журнале, входящем в реферативную базу Scopus.

**Связь диссертационной работы с планами научных исследований.** Исследования выполнены в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно­технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы".

**Внедрение.** Результаты диссертационной работы внедрены на гальваническом участке АО «ИТО Тула-маш», г.Тула.

**Личный вклад автора.** Заключается в выполнении анализа современного состояния предметной области и проведении экспериментальных исследований.

**Структура и объём диссертации**

Диссертация включает введение, четыре главы, обобщающие выводы, список литературы из 141 работ отечественных и зарубежных авторов и приложения. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 38 таблиц.

**В первой главе** проведен литературный обзор и анализ существующих процессов нанесения гальванического хромового покрытия. Рассмотрены существующие методы повышения микротвёрдости гальванических хромовых покрытий и их недостатки. Обоснован выбор метода микротвёрдости гальванических хромовых покрытий с использованием углеродных наноматериалов. Сделан обзор и анализ источников по использованию углеродных наноматериалов и их характеристики для улучшения качества хромовых гальванических покрытий. На основании обзора сделан вывод о том, что для нанесения хромовых гальванических покрытий не исследовано использование комбинаций углеродых наноматериалов (одно- и многослойных углеродных нанотрубок, наноалмазов и оксида графена).

В заключении главы поставлена задача исследования.

**Во второй главе** определены технологические процессы нанесения наномодифицированных хромовых гальванических покрытий. Описан

традиционный технологический процесс нанесения хромовых гальванических покрытий. Определены процессы подготовки повехности образцов и приготовления технологических растворов и электролитов. Определён оптимальный режим хромирования, проанализированы операции добавления и распределения углеродных наноматериалов в электролите.

**В третьей главе** разработана и изготовлена электрохимическая лабораторная установка. Определены методы и оборудование диспергирования и гомогенизации электролитов с углеродными наноматериалов, стабилизации температуры покрытия, методики и оборудование поддержания заданной концентрации углеродных наноматериалов в электролите. Также обобщены методики оценки влияния углеродных наноматериалов на свойства электролитов и представлены метод и методики исследования микротвёрдости гальванических хромовых покрытий.

**В четвёртой главе** рассматриваются тенденция увеличения микротвёрдости хромового покрытия путём добавления углеродных наноматериалов (наноалмазов, однослойных и многослойных нанотрубок, оксида графена) и их смесей в стандартный электролит хромирования. Выявлено увеличение микротвёрдости хромового покрытия сочетанием двух механизмов: введением наноалмазов в металлпокрытия и появлением дополнительных центров кристаллизации на дефектах углеродных наноматериалов (и, как следствие, уменьшением размеров кристаллов). Показано, что срок службы модифицированных смесью наноматериалов деталей значительно выше, чем при использовании традиционного хромового покрытия, а также при использовании многослойных углеродных нанотрубок, однослойных углеродных нанотрубок, наноалмазов и оксида графена по отдельности. Выявлен наилучший результат (достигнута микротвёрдость хромового покрытия 1084 кг/мм ), полученный при добавлении в электролит смеси наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок. Микротвёрдость наномодифицированного хромового покрытия повысилась на 27% по сравнению с традиционным хромовым покрытием.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы.

**В приложения** вынесены все результаты экпериментов по определению микротвёрдости хромовых гальванических покрытий с добавлением углеродных материалов (наноалмазов, однослойных и многослойных нанотрубок, оксида графена) и их смесей в стандартный электролит хромирования и усредение этих величин. Также представлен акт об использовании результатов диссертации на предприятии.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В процессе выполнения данной научно - квалификационной работы были получены следующие результаты:

1. Предложен новый технологический процесс нанесения хромовых гальванических покрытий, включающий дополнительные операции добавления, распределения и поддержания заданной концентрации смеси углеродных наноматериалов в электролите, который позволяет увеличить микротвёрдость.
2. Экспериментально выявлено и теоретически обосновано увеличение

микротвёрдости покрытия в результате влияние углеродных

наноматериалов на структуру хромового покрытия.

1. Доказано, что увеличение микротвёрдости хромового покрытия

обусловлено сочетанием двух механизмов: введением наноалмазов в металл покрытия и появлением дополнительных центров кристаллизации на дефектах углеродных нанотрубок, в результате чего происходит увеличение точек зарождения кристаллов и, соответственно, получается

мелкокристаллическая структура

1. Срок службы покрытий, полученных из электролитов с добавлением смеси

углеродных наноматериалов на 20% выше, чем при использовании традиционного хромового покрытия, а также при использовании многослойных углеродных нанотрубок, однослойных углеродных

нанотрубок, наноалмазов и оксида графена по отдельности.

1. Наилучший результат получен при использовании смеси наноалмазов с

концентрацией 12 г/л и многослойных углеродных нанотрубок с концентрацией 80 мг/л. Микротвёрдость наномодифицированного

хромового покрытия повысилась на 27% по сравнению с традиционным хромовым покрытием.

1. Полученное значение микротвёрдости хромового гальванического покрытия превышает этот показатель, полученный по известным технологическим процессам.

Разработанный метод открывает перспективы совместного использования различных нанодобавок в гальванических электролитах для улучшения качества покрытий.