

УДК620.22-419.8, 667.663.41/42, 621.359:621.762. 539.3, 539.193

В.Г. НЕФЕДОВ, Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Д. ЗАХАРОВ, В.Е. ВАГАНОВ, Д.В. АБРАМОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЯ С УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛОМ

**Украинский государственный химико–технологический университет, г. Днепропетровск,
Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича
Столетовых**

Исследовано свойства композиционных электрохимических покрытий никеля с нанокремнеземными материалами. Показано, что введение нанокремнезема приводит к увеличению твердости.

Введение

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) обладают рядом свойств, выгодно отличающих их от свойств осадков металлов и сплавов. Сохраняя высокую пластичность, тепло- и электропроводность металлов, КЭП превосхо-

дят их по твердости, триботехническим свойствам, жаростойкости. Свойства КЭП зависят от природы и размеров наполнителей (порошковых материалов) их количества в покрытии и взаимодействия с металлической матрицей. В качестве матрицы могут выступать никель, хром, медь и дру-

гие металлы. Наиболее распространенными видами наполнителей долгое время были аморфный углерод, графит, кремний, оксиды, бориды и нитриды металлов. По форме они в большинстве случаев соответствовали определению микропорошки и тонкие микропорошки с размером частиц от 0,01 до 50 мкм. Интерес к получению, свойствам и эксплуатации КЭП проявился в большом количестве теоретических и экспериментальных работ, обобщенных в [1–3].

В последнее время значительный интерес в промышленности вызывает производство и применение различного рода углеродных наноматериалов (УНМ) включающих: фуллерены, микро и нано- графит; углеродные нановолокна и нанотрубки (УНТ). Нанотрубки могут быть одно- и многослойными. Однослойная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую графеновую плоскость; многослойная — несколько коаксиально вставленных в друг друга однослойных трубок различного диаметра с постоянным межслоевым расстоянием 0,34 нм. При этом диаметр трубок может изменяться от единиц нанометров до десятков для однослойных и от единиц нанометров до сотен нанометров в случае многослойных. Длина нанотрубок как правило не превышает десятков микрон. Многослойные нанотрубки не имеют идеальной структуры, а имеют различного рода дефекты в виде разрывов плоскостей, внутренних дефектов и пр. Значительное внимание, которое уделяется нанотрубкам с момента их открытия Иджимой [4,5] обусловлено в первую очередь их уникальными свойствами: высоким модулем упругости и электропроводящими и теплопроводящими свойствами. Использование УНМ в качестве наполнителя в КЭП способно обеспечить получение новых функциональных свойств покрытий и материалов.

Целью данной работы было:

1. Определение условий нанесения КЭП и оценка их электрохимических характеристик;
2. Исследование структуры и механических свойств получаемых КЭП

Методика получения и обработки УНМ и проведения экспериментов

Для получения углеродных нанотрубок нами использовался метод каталитического пиролиза пропан-бутана на катализаторе NiO/MgO углеводородосодержащего газа при температурах 600–650°C. Полученный углеродный наноматериал представлял собой длинные полые волокна, сформированные графеновыми плоскостями определенным образом ориентированных по отношению к продольной оси волокна. Средний диаметр нановолокон составлял 30–40 нм, а длина — единицы мкм. Следует отметить, что из-за избыточной поверхностной энергии, углеродные наночастицы склонны к агрегированию. Поэтому синтезированные углеродные нанотрубки зачастую представ-

ляют массив плотно переплетенных объектов — глобул (рис. 1,а и 1,б), размером от 20 до 200 мкм [6], что существенно усложняет их применение в качестве наполнителя в КЭП. Образование глобул в первую очередь связано с морфологическими особенностями применяемого катализатора. Насыпная плотность УНМ примерно равна 560 кг/м³, при этом количество структурированного углерода в материале не менее 95%.

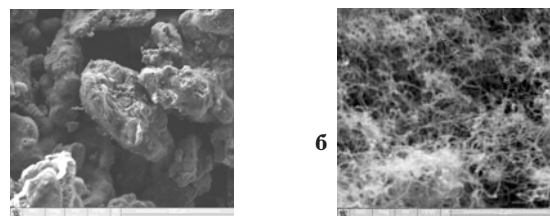


Рис. 1. Массив углеродных нанотрубок после их синтеза: а — глобулы УНМ (увеличение 1000); б — углеродные нановолокна (увеличение 50000, УНМ 23,62 нм, 30,79 нм, 33,40 нм)

Изучение морфологии поверхности КЭП проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3 D в диапазоне увеличений от 200 до 50000. При определении механических свойств полученных КЭП измерялась микротвердость по Виккерсу на твердомере ПМТ–3 при нагрузке 10г и с помощью автоматизированной машины трения (CSM Instruments, Швейцария). Износостойкость КЭП определяли на CSM Instruments. Методика исследований строилась по схеме шарик — диск и соответствовала международным стандартам ASTM G99–959. DIN50324. В процессе испытаний определяли коэффициент трения, силу трения пары шарик — диск (исследуемая поверхность). Оценивали износ образцов и контртел. В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из стали 100Cr6 (аналог стали ШХ15). Испытания проводились на воздухе при нагрузке на держатель контртела 5Н и 1Н, скорости вращения 5 см/с и 10 см/с; путь трения составлял 24 м и 200 м.

Для получения композиционных электрохимических покрытий нами использовались электролит никелирования, состав которого приведен ниже

NiSO ₄ ·7H ₂ O	250–300 г/л
NaCl	50–60 г/л
H ₃ BO ₃	25–40 г/л
формалин	0,1–0,3 г/л
1,4 бутиндиол	0,05–0,10 г/л

На первом этапе проводился электролиз с целью получения чисто никелевого покрытия. Затем для получения КЭП к электролиту добавлялась навеска УНМ, раствор перемешивали на магнитной мешалке и при подаче воздуха примерно в течении 1–5 мин. В составе УНМ присутствовали

остатки никеля (катализатор NiO/MgO) около одного процента. Образцы КЭП получены добавлением УНМ в количестве 1, 10, 20 и 40 г на 1 л раствора. Полученные образцы маркируются соответственно 1-0, 1-1, 1-10, 1-20, и 1-40. Время электролиза соответствовало получению толщины покрытия около 20 мкм. В качестве источника питания использовался стабилизированный источник тока Б5-49. Для снятия поляризационных кривых использовался потенциостат ПИ-50-1.1 и регистрирующий прибор Н307/1. Некоторые данные были получены при использовании Б5-49 и цифрового вольтметра В7-16. Выход по току определялся с помощью медного кулонометра.

При введении теоретически гидрофобного УНМ в водные растворы оказалось, что он хорошо смачивается и быстро осаждается на дно ячейки. Для обеспечения равномерного распределения УНТ в растворе, электролиз проводился при механическом перемешивании на магнитной мешалке. Было показано, что при содержании УНМ в растворе более 10 г/л требуется дополнительно барботаж воздухом с расходом 3 л за минуту.

Экспериментальная часть

Изучение электрохимических характеристик процесса получения КЭП

Для установления кинетических закономерностей осаждения КЭП были получены поляризационные кривые. Поляризационные кривые осаждения никеля и КЭП были сняты в диапазоне плотностей тока от 0 до 2 А/дм², что соответствовало рабочим плотностям тока указанных электролитов. Поляризационные кривые осаждения чистого никеля 1-0 и КЭП 1-1 и 1-40 практически совпадают между собой (рис. 2, кривые 1, 2, 3). Необходимо отметить, что полученные величины потенциалов в приведенном диапазоне плотностей тока близки к приведенным в [7].

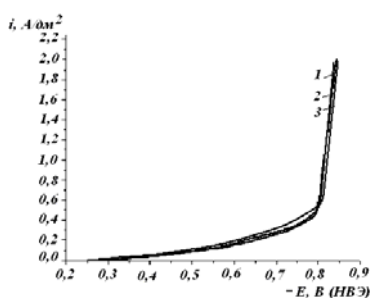


Рис. 2. Поляризационные кривые осаждения никеля и КЭП. Образцы: 1 – 1-0, 2 – 1-1; 3 – 1-40

Оценка выхода по току никеля также проводилась по материалам 5-7 измерений. Было показано, что при увеличении содержания УНМ в растворе от 0 до 40 г/л, величина выхода по току практически не меняется.

Морфология поверхности образцов

Внешний вид покрытий показан на рис. 3, а–

д. Необходимо отметить, что глобул размером от 20 до 200 мкм, вросших в поверхность никелевого осадка в поле электрода, практически не выявлено. При этом морфология слоев никеля 1-0 и КЭП 1-1 существенно различаются. Эталонный образец 1-0 имеет фрактальные образования (порядка 6-8 мкм) с размером зерна от 0,4 мкм до 1,5 мкм (рис. 3,а). Поверхность образца 1-1 даже при максимальном разрешении микроскопа не выявляет фрактальную структуру материала (рис. 3,б). При этом осадок явно твердый и напряженный, о чем свидетельствует появление трещин. На поверхности электрода наблюдается некоторое количество грубых глобулярных образований. Они могут быть связаны с вращением в осадок частиц УНМ с размером менее 1 мкм. В пользу этого предположения свидетельствуют образцы 1-10, 1-20 и 1-40, показанные на рис. 3,в – 3,д, соответственно. Количество глобул на поверхности электрода увеличивается соответственно увеличению содержания УНМ в растворе. Эти образования имеют шаровидную форму и их размеры колеблются от 0,8 мкм до 8 мкм. Поверхность образца 1-40 становится похожа на поверхность эталонного образца 1-0, но зерна никеля крупнее (от 1,0 мкм до 4,0 мкм).

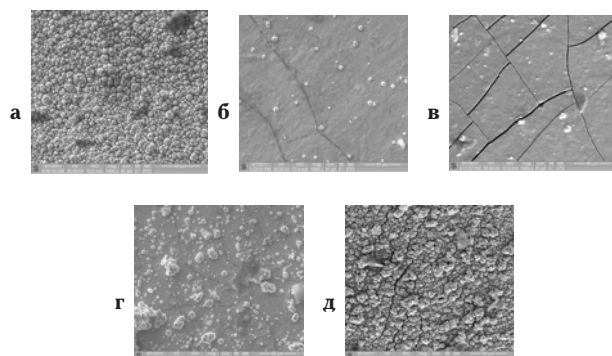


Рис. 3. Изображение поверхности электролитического слоя никеля и КЭП. Образцы 1-0 (а); и 1-1 (б); 1-10 (в); и 1-20 (г); 1-40 (д)

Измерение микротвердости

Результаты измерения микротвердости на КЭП приведены на рис. 4. Из приведенных данных видно, что микротвердость никелевого покрытия без УНМ составляет 304 кгс/мм². Это практически совпадает с литературными данными по микротвердости электролитического никеля (от 260 до 300 кгс/мм²) [8]. При введении в раствор уже 1 г/л УНТ, твердость покрытия увеличилась до 378 (примерно на 20%). Дальнейшее увеличение содержания УНТ в растворе приводит к некоторому уменьшению микротвердости до 372 кгс/мм².

Триботехнические свойства слоя никеля и КЭП

Исследование износостойкости, коэффициента трения и условий разрушения покрытия проводилось в соответствии с методиками, описанными в

работках [9–10]. Сила трения на никелевом покрытии составляла 1,34 Н. Образцы КЭП с УНМ 1–1, 1–10, 1–20 и 1–40 показали улучшение фрикционных свойств поверхности. У образцов 1–1 и 1–10 силы трения уменьшились до $F=0,8$ Н и $F=0,825$ Н соответственно. На образце 1–20 сила трения несколько возросла, до 1,075 Н, а на образце 1–40 до 1,15 Н. В целом, КЭП на основе никеля с УНМ показали уменьшение величины трения на 14,8–41%.

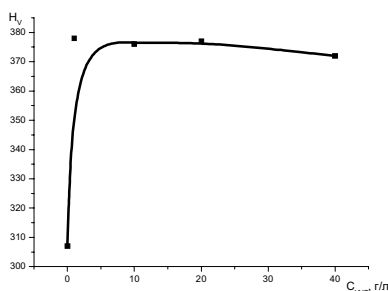


Рис. 4. Зависимость микротвердости КЭП по Виккерсу от содержания УНТ в растворе

Были также определены коэффициенты трения, величины которых приведены в таблице.

Зависимость коэффициентов трения от содержания УНТ в КЭП

Номер образца	Содержание УНМ в растворе, г/л	Коэффициент трения	
		начальный	при испытании
1–0	0	0,23	0,31
1–1	1	0,12	0,2
1–10	10	0,15	0,18
1–20	20	0,21	0,22
1–40	40	0,22	0,24

Обсуждение результатов

Анализируя состояние поверхности осадков никеля и КЭП, полученных из растворов с содержанием наноглерода 1 г/л можно отметить значительное измельчение зерна осадка. В общем случае, такое изменение может быть связано с увеличением поляризации электрода при повышении плотности тока, уменьшении температуры или сорбции ПАВ на электродах. Поскольку режим электролиза не менялся, логичным было бы предположить возможность введение в раствор ПАВ с наноглеродом. Для проверки этого предположения, УНМ был введен в дистиллированную воду и оценено изменение поверхностного натяжения по методу Вильгельми [11]. Поверхностное натяжение осталось на уровне 72 мН/м. Поэтому от версии наличия ПАВ также пришлось отказаться. Можно предположить, что одним из факторов, влияющих на изменение структуры образцов, является интенсивное перемешивание раствора и движение суспензии УНМ вдоль поверхности электрода. При этом может меняться рН при-

электродного слоя, а также наличие в нем гидроксидов никеля и их количество, что в свою очередь влияет на качество осадка. Могут быть и иные причины, выявление которых требует продолжения исследований

Анализируя связь механических свойств полученных КЭП со структурой осадка можно отметить, что для КЭП максимальная твердость соответствует наиболее плотной и мелкокристаллической структуре осадка, образец 1–1. Минимум коэффициента трения $\sim 0,2$ и силы трения также соответствует этой концентрации УНМ в растворе 1 г/л. В целом, введение УНМ в никелевый осадок приводит к снижению силы трения, то есть УНМ, как и обычный графит, выступает в роли твердой смазки.

Выводы

Введение углеродных наноматериалов в виде нановолокон и нанотрубок в состав электролита практически не изменяет ход поляризационных кривых осаждения покрытий. Это означает, что кинетика осаждения металла не меняется

При введении УНМ в электролит структура электролитического никелевого осадка меняется в сторону измельчения зерна.

Введение в раствор УНМ и измельчение структуры осадков приводит к увеличению микротвердости и снижению коэффициента трения. Установлено, что оптимальное сочетание свойств достигается концентрациях УНМ в растворе электролита около 1 г/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. — М.: Машиностроение, 1990. — 240 с.
2. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. — К.: Техніка, 1986. — 197 с.
3. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. — М.: Химия, 1977. — 272 с.
4. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // Nature. — 1991. — Vol.354. — № 6348. — P.56.
5. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter // Nature. — 1993. — Vol.363. — № 6430. — P.603-605.
6. Влияние способа получения и обработки углеродных материалов на их дисперсность в водных растворах / В.Г. Нефедов, В.С. Гевод, В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 5. — С.120-124.
7. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. — М.: Металлургия, 1974. — 558 с.
8. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Ред. А.М. Гинберга. — М.: Машиностроение, 1977. — 512 с.
9. Гаркунов Д.И. Триботехника (износ и безызносность). Учебник. — М.: Изд-во МСХА, 2001. — 616 с.
10. Трибологическое материаловедение и трибология.

Учебное пособие / Денисова Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н., Волчихина Н.И., Шорина Н.С. / Под общей ред. Н.Е. Денисовой. – Пенза: Из-во Пензенского гос. ун-та, 2006. – 248 с.

11. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.

Поступила в редакцию 26.12.2011