

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир

Показана возможность получения композиционных электрохимических покрытий на основе никеля углеродными наноматериалами в виде волокон и трубок. Доказано, что в процессе осаждения покрытий не образуется соединений типа карбидов. Из электролита Уотса получены покрытия, которые характеризуются повышенной микротвердостью по сравнению с никелем.

Введение

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из наиболее актуальных направлений функциональной гальванотехники. Суть метода осаждения КЭП состоит в том, что одновременно с металлом на детали осаждают дисперсные частицы разных размеров и формы. Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу значительно улучшает свойства покрытий, а главное — во много раз повышает их износостойкость, антифрикционные характеристики, термическую и коррозионную стойкость. Благодаря этому, КЭП находят широкое использование в разных отраслях промышленности, а разработка новых видов композиционных покрытий и изучение их свойств представляет значительный научный и технический интерес.

Свойства КЭП зависят от природы и размеров дисперсных частиц и их количества в покрытии. В качестве таких частиц используют графит, кремний, оксиды, бориды и нитриды металлов [1–3]. Последнее время все более активно исследуются КЭП, модифицированные наноразмерными материалами, например, углеродом в виде одно- или многослойных нанотрубок (УНТ), открытых или закрытых, нановолокон (УНВ) и других углеродных наноматериалов (УНМ). Уникальные свойства УНМ позволяют получать покрытия, функциональные возможности которых значительно превышают существующие аналоги. Ранее [4] нами были описаны особенности получения и свойства КЭП на основе никеля с углеродными нанотрубками в качестве наполнителя. В данной статье приводятся результаты дальнейших исследований КЭП с УНТ и углеродными нановолокнами.

Методика эксперимента

Углеродные нанотрубки были получены во

Владимирском госуниверситете методом каталитического пиролиза пропан-бутана на катализаторе NiO/MgO при температурах 600–650°C. Полученный углеродный наноматериал представляет собой длинные полые волокна, диаметром 30–40 нм и длиной — единицы мкм. Насыпная плотность УНМ примерно равна 560 кг/м³, при этом количество структурированного углерода в материале не менее 95%. Поступает на эксперимент в виде глобул из плотноупакованных нанотрубок. Диаметр глобул от 100 до 500 мкм.

Углеродные нановолокна были получены по технологии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск, Россия. В качестве катализатора использовались М₄ (80% NiO+6,7% CuO)/Al₂O₃, пиролиз пропан-бутановой смеси приводится при температуре 700°C. Имеет вид порошка, крупинки которого представляют собой клубок спутанных волокон. Удельная поверхность 135 м²/г. Внешний вид УНВ представлен на рис. 1. Из-за развитой поверхности они получили название «перистые».

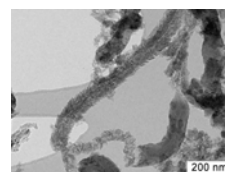


Рис. 1. Внешний вид углеродных нановолокон

Гальванические покрытия наносились на предварительно обезжиренную медную фольгу толщиной 100 мкм из электролита состава:

NiSO ₄ ·7H ₂ O	250–300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	50–60
H ₃ BO ₃	25–40
Формалин	0,1–0,3
1,4 бутиндиол	0,05–0,10

В экспериментах получали чисто никелевые покрытия, затем к электролиту добавляли УНМ в количестве 1 и 5 г/л раствора. Раствор перемешивали на магнитной мешалке, время электролиза соответствовало получению толщины покрытия около 25 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.

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.

Рентгенофазовые исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 в монохромном излучении (Cu-K_α).

Экспериментальная часть

Вольт-амперные измерения показали, что ход поляризационных кривых полученных из чистого электролита никелирования, а также из электролитов с добавками УНТ и УНВ существенных отличий не имеет.

Выход по току КЭП от концентрации УНМ также практически не зависит от вида наполнителя (УНТ или УНВ), рис. 2.

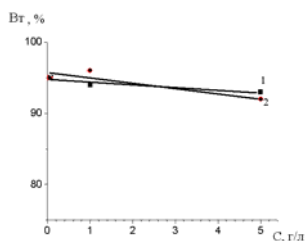


Рис. 2. Зависимость выхода по току КЭП от концентрации УНМ. Наполнитель: 1 — углеродные нанотрубки; 2 — углеродные нановолокна

Внешний вид КЭП с УНТ представлен в нашей предыдущей статье [4]. В отличие от них, поверхность КЭП с УНВ в качестве наполнителя более развитая, как это видно на рис. 3,а и 3,б.

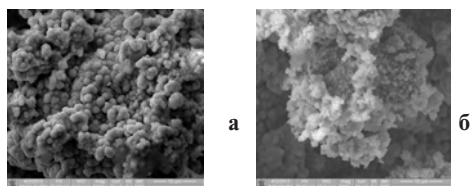


Рис. 3. Растровое электронно-микроскопическое изображение КЭП с углеродными нановолокнами с концентрацией наполнителя в электролите: а — 1 г/л; б — 5 г/л

Визуально, КЭП с УНВ шероховатые, с темно-серым, почти черным матовым слоем, покрывающим почти всю поверхность электрода.

Оценка триботехнических свойств КЭП показала, что при введении УНМ микротвердость никелевого покрытия повышается от 291–304 кг/мм² для чистого никеля (что практически совпадает с данными [5]), до 380 кг/мм² для КЭП с УНТ и до 404 кг/мм² для КЭП с УНВ (при содержании углеродных наноматериалов в электролите 1 г/л).

Такое увеличение твердости может быть связано с двумя причинами. Во-первых, с увеличением концентрации дефектов в покрытии при вращении УНМ в никелевую основу; и, во-вторых, с возможным химическим взаимодействием между функционализированными нанотрубками и никелевым покрытием.

Для проверки последнего предположения были получены рентгенограммы покрытий, приведенные на рис. 4.

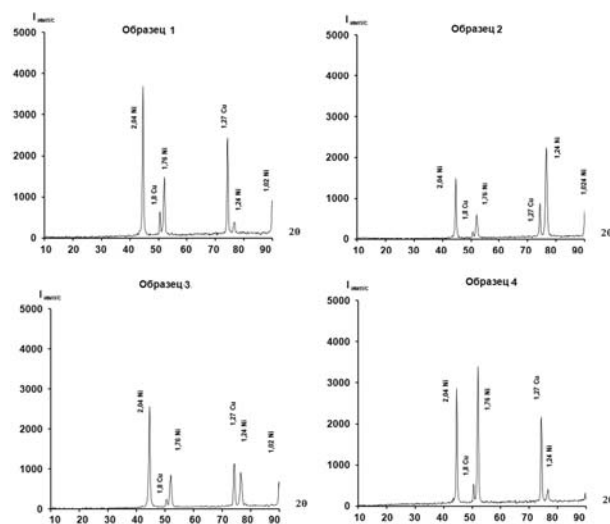


Рис. 4. XRD-диаграммы образцов КЭП с разным наполнителем. Образцы: 1 — чистый никель; 2 — КЭП с УНТ концентрацией 1 г/л; 3 — КЭП с УНВ концентрацией 1 г/л; 4 — КЭП с УНВ конц. 5 г/л

Из приведенных спектров видно, что покрытие высококристаллическое, возможно — пористое (видны пики медной подложки). Никаких следов образования химических соединений типа карбида не обнаружено. Следовательно, увеличение микротвердости обусловлено именно высокой дефектностью кристаллической решетки никелевого покрытия.

Выводы

1. Введение углеродных наноматериалов в виде нановолокон и нанотрубок в состав электролита практически не изменяет ход поляризационных кривых осаждения покрытий и величину выхода по току металла.

2. При введении УНВ в электролит отмечено развитие поверхности электролитического никелевого осадка.

3. Введение в раствор УНВ и УНТ приводит к увеличению микротвердости КЭП, что, скорее всего, можно объяснить дисперсностью структурных элементов кристаллической фазы (зерен никеля) и повышением дефектности кристаллической решетки получаемого покрытия.

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. *Свойства* композиционного электролитического покрытия на основе Ni с углеродным наноматериалом / Захаров В.Д., Нефедов В.Г., Королячук Д.Г., Ваганов Е.В., Абрамов Д.В. // Физика и химия обработки материалов. — 2012. — № 1. — С.18-23.
5. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Ред. А.М. Гинберг. — М.: Машиностроение, 1977. — 512 с.

Поступила в редакцию 10.07.2013