

*Д.Г. КОРОЛЯНЧУК*, мл. науч. сотруд.,

ГВУЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

*В.Г. НЕФЁДОВ*, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ "УГХТУ",

Днепропетровск,

*М.Р. БУКАТИНА*, студ., ГВУЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

*М.П. ЩЕБЕЛЬСКАЯ*, студ., ГВУЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

*В.Д. ЗАХАРОВ*, науч. сотруд., ВГУ, Владимир, Россия,

*В.Е. ВАГАНОВ*, д-р техн. наук, проф., ВГУ, Владимир, Россия

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ**

Исследованы свойства крупнокристаллических и мелкокристаллических композиционных покрытий на основе меди, осажденной из серноокислых и пирофосфатных электролитов. В качестве наполнителя использовались углеродные нанотрубки полученные методом пиролиза пропан-бутана на оксидных катализаторах. При этом в раствор вводились как глобулы нанотрубок, так и глобулы после механического разрушения. Показано, что при концентрации нанотрубок в электролите около 1 г/л структура осадка измельчается, особенно для осадков полученных из пирофосфатных электролитов, а их микротвердость увеличивается примерно на 15 %.

**Ключевые слова:** Композиционные электролитические покрытия, углеродные наноматериалы (УНМ): углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ)

**Введение.** Композиционные электролитические покрытия (КЭП) представляют собой металлическую матрицу, в объеме которой может находиться от 1 до 50 % твердых частиц (наполнитель) разного размера, состава и формы.

При получении КЭП диспергированные в электролите твердые частицы должны находиться в контакте с поверхностью катода, чем обеспечиваются условия их вращаения в металл.

При этом катод может располагаться как горизонтально, так и вертикально. При вертикальном расположении электродов наполнитель в электролите должен образовать взвесь. Это достигается за счет проточного, непроточного или ультразвукового перемешивания электролита [1].

На количество наполнителя в КЭП оказывает влияние концентрация твердых частиц в электролите (до 50 – 200 г/л), ионный состав электролита,

© Д.Г. Королянчук, В.Г. Нефёдов, М.Р. Букатина, М.П. Щебельская, В.Д. Захаров, В.Е. Ваганов, 2015

температура и плотность тока. Обычно, при повышении температуры и плотности тока, при прочих равных условиях, количество частиц в металлической матрице возрастает [2].

Металл матрицы определяет назначение КЭП, а в процессе соосаждения с дисперсными частицами покрытие улучшает свои химические, физико-химические и триботехнические свойства, которые в значительной степени зависят от условий кристаллизации матрицы.

КЭП на основе меди используются для придания покрытиям повышенной износостойкости и антифрикционных свойств.

В нагруженных узлах трения КЭП на основе меди используются в качестве подслоя при никелировании и хромировании. КЭП с углеродным наполнителем применяется как самосмазывающееся покрытие в деталях подшипников трения, в электрических контактах и других функциональных элементах [2, 3].

Для получения КЭП на основе меди используются электролиты разной природы: сульфатные, этилендиаминовые, пирофосфатные и другие.

В качестве наполнителя используют частицы графита, дисульфит молибдена, разные виды корунда.

В последнее время в качестве наполнителя привлекают внимание углеродные наноматериалы (УНМ): углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и фуллерены  $C_{60}$  [4]. При этом медь с УНМ не взаимодействует [5], но происходит стабилизация наноструктуры металлических образцов [6].

Свойства КЭП при этом сильно зависят от типа УНМ, методики его получения и состояния в электролите [7, 8]. Исследованию свойств КЭП на основе меди с УНТ посвящена данная статья.

**Методика.** В работе использовались сернокислый и пирофосфатный электролиты. В состав сернокислого электролита входили (г/л):  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – 200 ... 250 и  $H_2SO_4$  – 50 ... 70, в состав пирофосфатного  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – 30 ... 50,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  – 120 ... 180;  $Na_2HPO_4$  – 70 ... 100 [2]. Рабочая температура – 18 ... 25 °С, плотность тока 1 ... 2 и 0,3 ... 0,4 А/дм<sup>2</sup>, соответственно.

К электролитам добавлялись УНМ в количестве до 1г/л, поскольку в [7, 8] было показано, что при большей концентрации наполнителя свойства КЭП практически не меняются.

КЭП наносили на медную подложку расположенную вертикально, кото-

рая перед нанесением покрытия обезжиривались электрохимически в электролите следующего состава (г/л):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 30;  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – 20, время обезжиривания 5 ... 7 мин при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>. Травление проводили в 35 % азотной кислоте в течение 5 ... 10 с.

Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки, время электролиза соответствовало получению толщины покрытия около 25 мкм.

В качестве источника питания использовался стабилизированный источник тока Б5-49.

Поляризационные измерения проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1, некоторые данные были получены при использовании стабилизированного источника Б5-49 и цифрового вольтметра В7-16.

Микротвердость по Виккерсу оценивалась микротвердомером ПМТ-3 при нагрузке 10 г.

Структура УНМ и покрытия изучались с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200-3 D.

Выход по току определялся с помощью медного кулонометра.

Углеродные нанотрубки были получены во Владимирском госуниверситете методом каталитического пиролиза пропан-бутана на катализаторе NiO/MgO при температурах 600 ... 650 °С.

Полученный материал представляет собой многослойные волокна, диаметром 30 ... 40 нм и длиной несколько микрон. В процессе получения УНТ скручивались в глобулы диаметром от 100 до 500 мкм (рис. 1, А).

Для их использования в КЭП толщиной до 20 мкм, глобулы механически измельчались (рис. 1, Б).

Необходимо отметить, что несмотря на механическое измельчение, значительного уменьшения глобул не произошло, глобулы на отдельные нанотрубки не распадались, хотя отрицать наличия нанобъектов в наполнителе также нельзя.

**Экспериментальная часть.** На первом этапе были оценены поляризационные характеристики осаждения КЭП из чистых пирофосфатного и сернокислого электролитов а также из электролитов содержащих нанотрубки в виде глобул и в виде механически измельченных глобул.

Было показано, что перемешивание электролита и движение суспензии твердых частиц приводит к некоторому уменьшению поляризации как в пирофосфатных, так и в сернокислых электролитах.

Из рисунка рис. 2 А видно что перемешивание сернокислого электроли-

та без наночастиц при плотности тока  $1 \text{ A/дм}^2$  приводит к снижению поляризации примерно на 5 мВ, а при прежней интенсивности перемешивания и такой же плотности тока поляризация электрода уменьшается еще на 15 – 20 мВ; снижается и его поляризуемость.

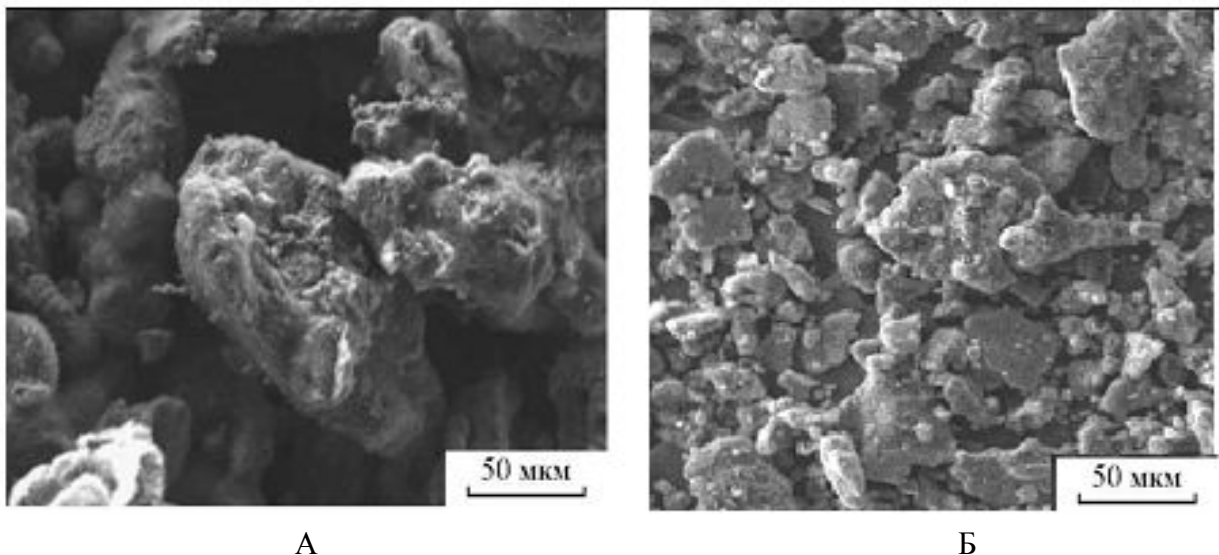


Рис. 1 – Глобулы УНТ: А – после получения, Б – после механической обработки в планетарной шаровой мельнице.

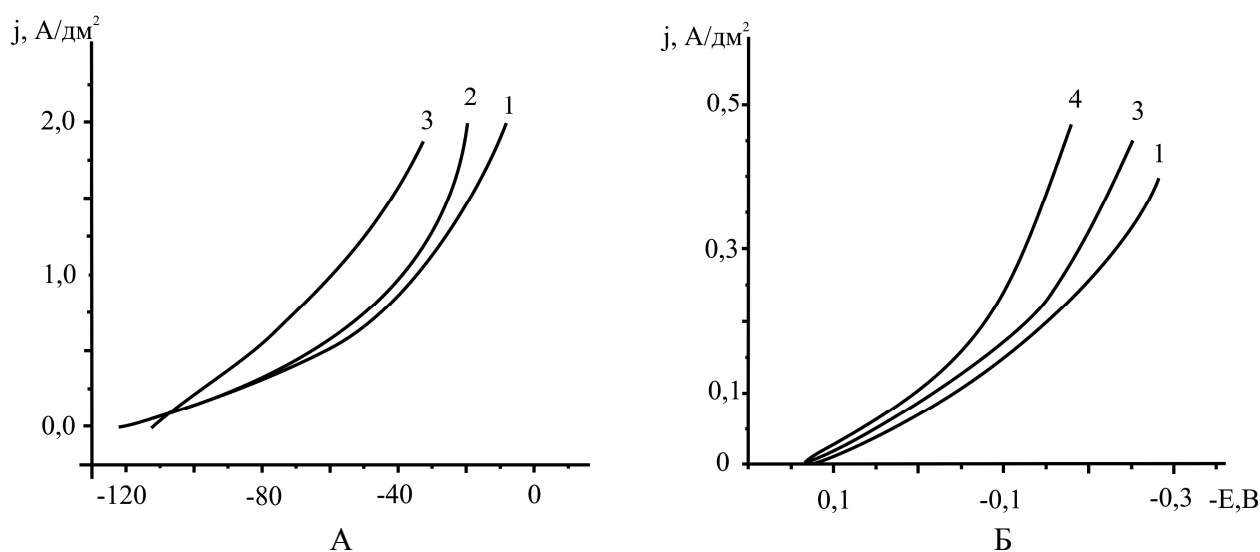


Рис. 2 – Поляризационные кривые осаждения КЭП на основе меди в зависимости от природы электролита: А – сернокислый, Б – пирофосфатный. 1 – без перемешивания; 2 – с перемешиванием; 3 – при перемешивании с УНМ в виде неизмельченных глобул содержанием 0,5 г/л. 4 – при перемешивании с УНМ в виде измельченных глобул содержанием 0,5 г/л.

В пирофосфатном электролите при плотности тока  $0,4 \text{ A/дм}^2$  и введении механически измельченного УНМ поляризация уменьшается примерно на

100 мВ, по сравнению с неперемешиваемым электролитом.

Необходимо отметить, что при использовании механически измельченных УНТ поляризация сдвигается сильнее, чем при введении глобул (кривые 2 и 3, рис. 2 Б).

Поляризуемость электрода при этом также уменьшается.

По общим представлениям, уменьшение поляризации и поляризуемости электрода при осаждении металлических покрытий должно привести к осаждению более крупнокристаллических осадков.

Однако, как следует из результатов растровой микроскопии, при введении в электролит УНМ осадки измельчаются, рис. 3.

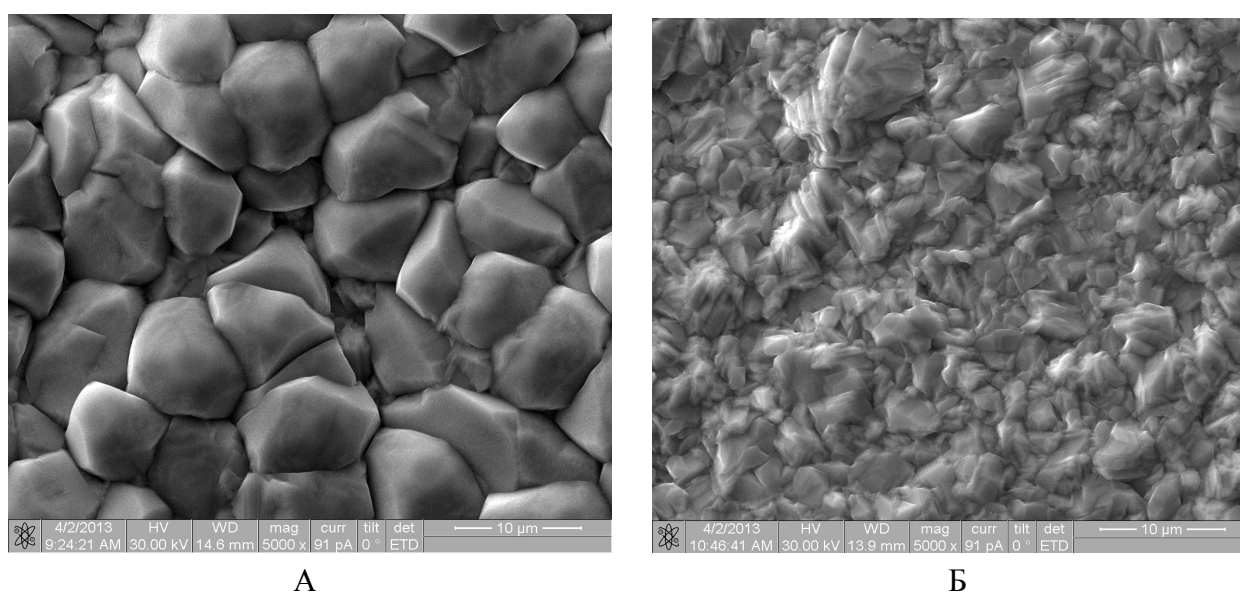


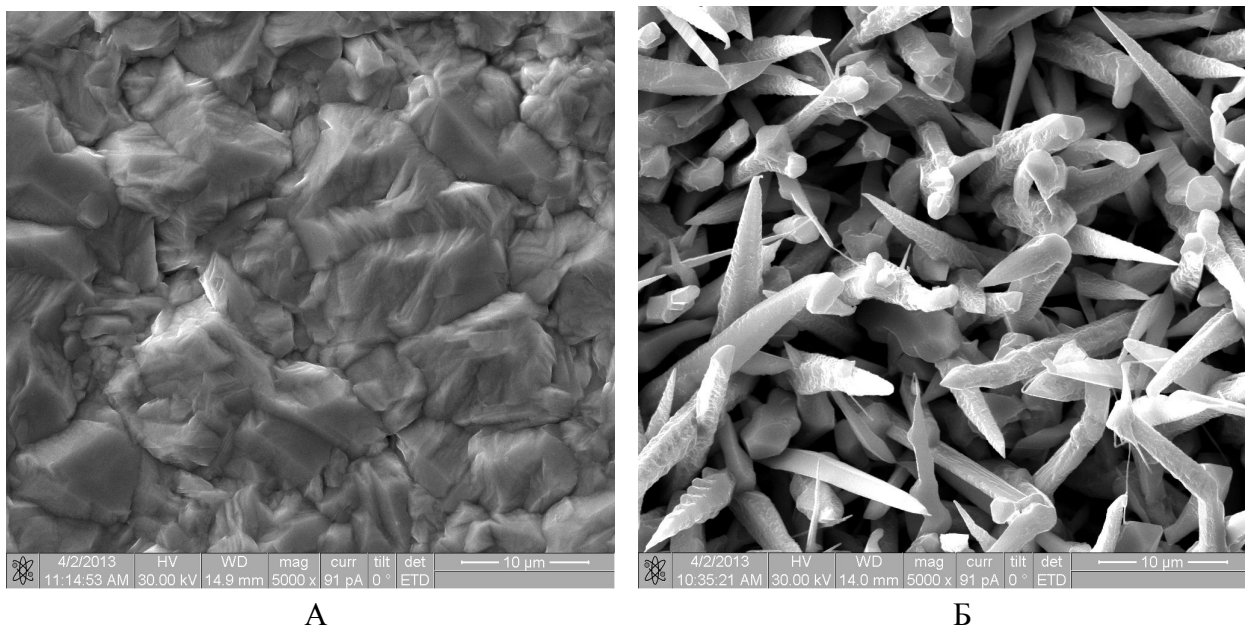
Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, полученных из сернокислого электролита,  $i = 1 \text{ A/дм}^2$ ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 20 \text{ мкм}$ : А – без УНМ, Б –  $C_{\text{УНМ}} = 1 \text{ г/л}$ .

Увеличение содержания УНМ в электролите с 0,5 г/л до 1 г/л также приводит к изменению структуры осадка (рис. 4 А).

При повышении плотности тока, как и следовало бы ожидать, размеры кристаллов увеличиваются и приобретают игольчатое строение (рис. 4 Б).

Осадки, полученные из пиррофосфатного электролита более мелкокристаллические, но и в этом случае, введение УНМ в раствор приводит к дальнейшему измельчению зерна, рис. 5.

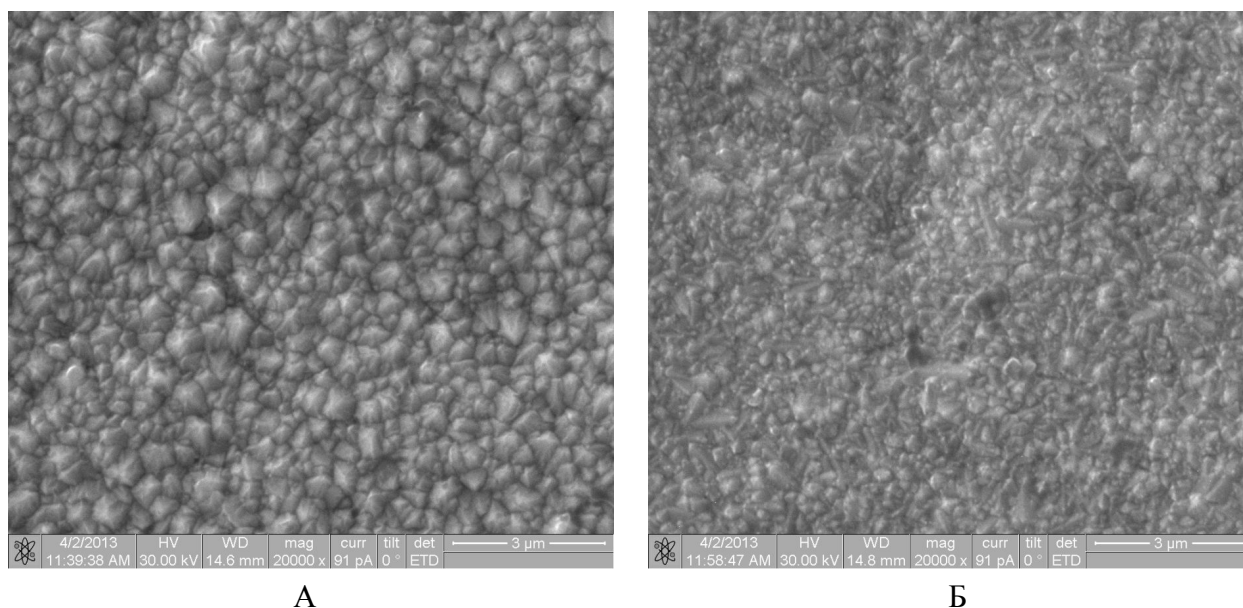
Необходимо также отметить, что подобная картина наблюдалась нами при получении КЭП с УНТ на основе никеля [7].



А

Б

Рис. 4. Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, полученных из сернокислого электролита,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\delta = 20\text{ мкм}$ . А –  $i = 1\text{ А/дм}^2$ ;  $C_{\text{УНМ}} = 1\text{ г/л}$ . Б –  $i = 5\text{ А/дм}^2$ ;  $C_{\text{УНМ}} = 0,5\text{ г/л}$ .



А

Б

Рис. 5. Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, полученных из пирофосфатного электролита,  $\tau = 2,5\text{ ч}$ ;  $i = 0,3\text{ А/дм}^2$ ;  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\delta = 10\text{ мкм}$ . А – без УНМ. Б –  $C_{\text{УНМ}} = 0,5\text{ г/л}$ .

Можно предположить, что такое влияние УНМ при их введении в электролит связано с тем, что наряду с глобулами микронных размеров УНМ имеются наноразмерные объекты, врастающие в металл, причем при дроблении глобул их становится больше.

Зависимость выхода по току КЭП от содержания в электролите твердой

фазы и от плотности тока приведено на рис. 6.

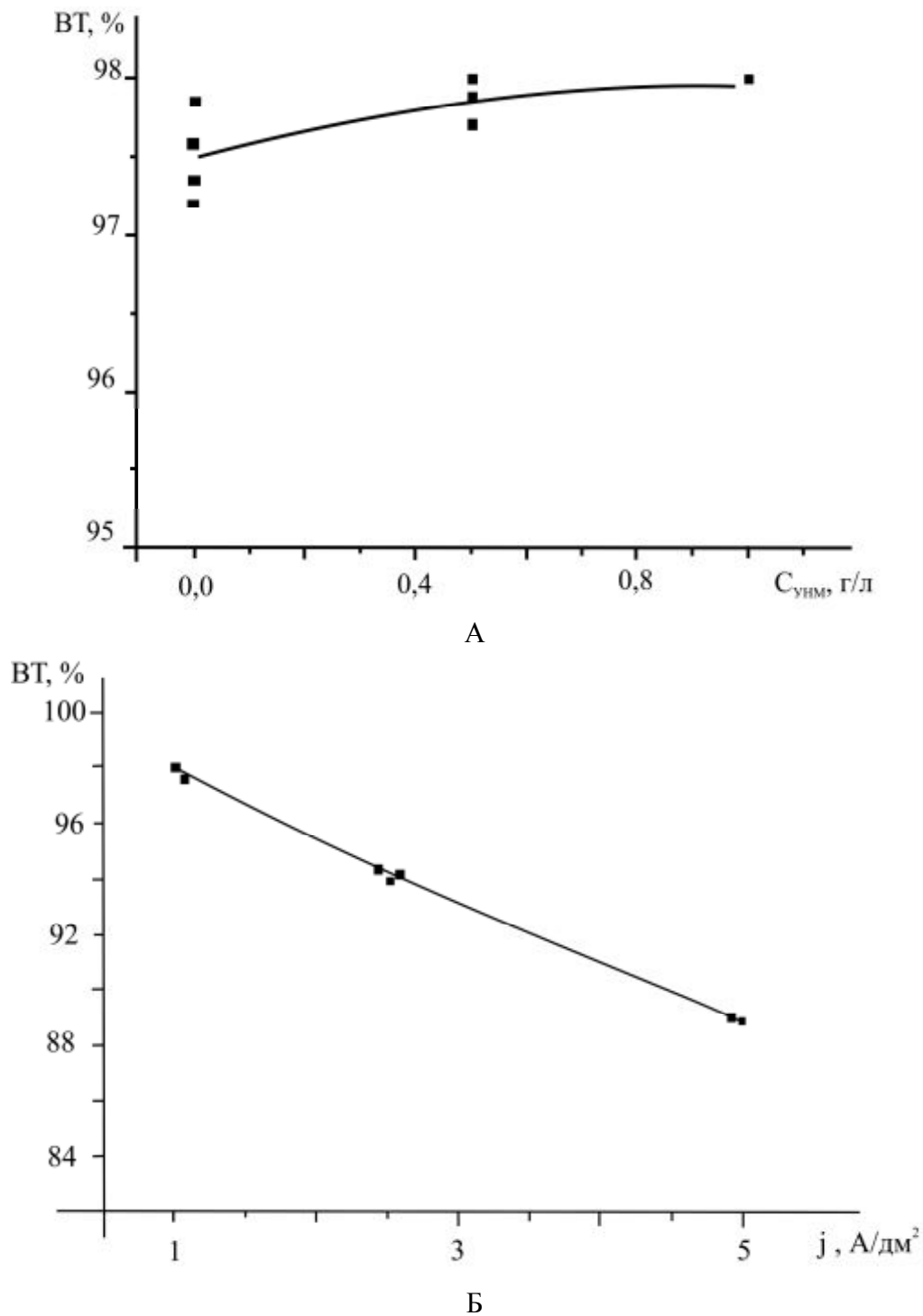


Рис. 6. Зависимость выхода по току КЭП от концентрации УНМ в сернокислом электролите (А) и от плотности тока (Б).

Из рисунка следует, что содержание УНМ в растворе существенного влияния на величину выхода по току не оказывает, а повышение плотности тока приводит к некоторому его снижению. Результаты измерения микротвердости полученных КЭП приведены в таблице.

Таблица – Микротвердость по Виккерсу для различных образцов КЭП

Образец	Микротвердость Н, кгс/мм <sup>2</sup>
Сu из пирофосфатного электролита	152,5
КЭП из пирофосфатного электролита с УНМ 0,5 г/л	158,2
КЭП из пирофосфатного электролита УНМ (мех.обр.) 0,5 г/л	163,8
Сu из сернокислого электролита $i=1$ А/дм <sup>2</sup>	91,1
КЭП из сернокислого электролита с УНМ (мех.обр.) 0,5 г/л $i=1$ А/дм <sup>2</sup>	99,5
КЭП из сернокислого электролита с УНМ (мех.обр.) 1 г/л $i=1$ А/дм <sup>2</sup>	107,6
КЭП из сернокислого электролита с УНМ (мех.обр.) $i=5$ А/дм <sup>2</sup>	105,5

## Выводы

По данным таблицы видно, что микротвердость композиционных покрытий увеличивается с повышением концентрации УНМ в растворе. Рост плотности тока приводит к образованию дендритов о чем свидетельствует микрофотография рис. 3.5 Б, и по видимости это приводит к незначительному уменьшению микротвердости. В среднем для простого электролита микротвердость КЭП увеличилась примерно на 15 % по сравнению с чистыми медными покрытиями.

**Список литературы:** 1. *Антропов Л.И.* Композиционные электрохимические покрытия и материалы / *Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский.* – К.: Техника, 1986. – 200 с. 2. Электроосаждение металлических покрытий: справочник / под ред. *М.А. Беленького.* – М.: Металлургия, 1985. – 288 с. 3. *Сайфулин Р.С.* Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / *Р.С. Сайфулин.* – М.: Химия, 1972. – 168 с. 4. *Ваганов В.Е.* Нанокуглеродные композиты на основе меди / *В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров, В.Д. Бланк* // НАНО-2011: IV Всерос. конф. по наноматериалам, 01-04 марта 2011 г.: тезисы докл. – М., 2011. – С. 467. 5. *Воронова А.Е.* Исследование упругих и микроструктурных характеристик композитов меди с нанокуглеродом методом лазерно-ультразвуковой дефектоскопии / *А.Е. Воронова, В.М. Прохоров* // XXIV сессия Российского акустического общества и сессия научного совета по акустике РАН: науч. конф., 12-15 сент. 2011 г.: материалы конф. – М., 2011. – С. 73 – 76. 6. *Баран Л.В.* Особенности формирования структурно-фазового состояния медьсодержащих фуллереновых пленок // Наноструктурное материаловедение, – 2011. – № 1. – С. 50 – 62 7. *Нефедов В.Г.* Свойства композиционного электролитического покрытия на основе Ni с углеродным наноматериалом / [*В.Г. Нефедов, Д.Г. Королянчук, В.Д. Захаров и др.*] // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 1. – С. 18 – 25.

**References:** 1. *Antropov L.I.* Kompozitsionnye elektrohimiicheskie pokrytiya i materialyi (Composition electrochemical plants and materials) / *L.I. Antropov, Y.N. Lebedinskiy.* – Kiev: Technica, 1986. – 200 p. (in Russian). 2. Elektroosajdenie metallicheskih pokrytii: spravochnik (Electrodeposition metals plants: hand book) / Edited by *M.A. Belenkiy.* – Moskow: Metallurgy, 1985. – 288 p. (in Russian). 3. *Sayfulin R.C.* Kombinirovannye elektrohimiicheskie pokrytiya i materialyi (Combined electrochemical plants and materials) / *R.C. Sayfulin.* – Moskow: Chemistry, 1972. – 168 p. (in Russian). 4. *Vaganov V.E.* Nanouglerodnye compozity na osnove medi (Nanocarbon composites on the copper foundation) /



V.E. Vaganov, V.D. Zakharov, V.D. Blank // NANO-2011: IV Russian conference of the nanomaterials, 01-04 march 2011: abstracts of reports. – Moscow, 2011. – P. 467. (in Russian). **5.** Voronova A.E. Issledovanie uprugih i mikrostrukturnykh harakteristik kompozitov medi s nanouglerodom metodom lazerno-ultrazvukovoi defektoskopii (Investigated resilient and microstructure characteristics copper composites with nanocarbon by method of laser-ultrasonic fault detection) / A.E. Voronova, V.M. Prohorov // Session of scientists council of the acoustics and XXIV session of Russian acoustics society, 12-15 sept. 2011 y.: transaction. – Moscow, 2011. – P. 73 – 76. (in Russian). **6.** Baran L.V. Osobennosti formirovaniya strukturno-fazovogo sostoyaniya med'soderzhashih fullerenovykh plenok (Peculiar properties of formation of phases- structure state fullerene films with cooper) / L.V. Baran / Nanostructure matherialsience. – 2011. – № 1. – P. 50 – 62. (in Russian). **7.** Nefedov V.G. Svoistva kompozicionnogo elektroliticheskogo pokrytiya na osnove Ni s uglerodnym nanomaterialom (Properties of composition electrolytic planted on the foundation Ni with carbon nanomaterials) / [V.G. Nefedov, D.G. Korolyanchuk, V.D. Zakharov et all.] // Physics and chemistry processing of materials, 2012. – № 1. – P. 18 – 25. (in Russian).

*Поступила (Received) 08.06.15*

УДК 678.652,:66.022.32

**Е.Ю. КРЮЧКОВА**, асп., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,

**Т.Э. РЫМАР**, канд. техн. наук, доц., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

В данной работе изучены физико-механические свойства гранулированного теплоизоляционного материала, полученного пропусканием жидкостекольной композиции через фильеру и последующим термовспучиванием полученных гранул в лабораторной СВЧ-установке. Жидкостекольная композиция состоит из жидкого натриевого стекла и неорганического минерального наполнителя различного типа и количества в исходной смеси. Определено влияние вида и количества применяемого наполнителя на следующие свойства свойства гранул: кажущуюся, истинную и насыпную плотность, сорбционную влажность и водопоглощение. Определены оптимальные тип и содержание минерального наполнителя для получения гранулированного материала с высокими физико-механическими показателями.

Ключевые слова: теплоизоляция, негорючесть, жидкое стекло, вспучивание, минеральный наполнитель, плотность.

**Введение.** В последние десятилетия растет интерес к возможности замены органополимерных утеплителей неорганическими пеноматериалами, сочетающими низкую теплопроводность с термостойкостью и негорючестью. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла занимают особое

© Е.Ю. Крючкова, Т.Э. Рымар, 2015