

<b>НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>
----------------------------

УДК 669.056.9:620.3

**УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ КОНСТРУКЦИОННОГО И  
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В. Е. Ваганов,

*ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра  
Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»*

**Ключевые слова:** электрохимия; углеродные наноструктуры; композиционные покрытия; микротвердость

**Введение.** Прогресс современной техники все более зависит от успехов в создании новых материалов. Такими материалами, в первую очередь, являются композиционные электролитические покрытия (КЭП) с углеродными наноматериалами (УНМ). Электрохимический способ их осаждения является перспективным вследствие простоты состава и стабильности электролитов во времени, высокой скорости осаждения КЭП и относительно низкой их стоимости [1]. Лидирующее место среди большого числа армирующих наполнителей в КЭП занимают высокопрочные и высокожесткие углеродные наноматериалы [2]. Наиболее перспективными областями применения их в качестве функциональных считаются следующие: в суперконденсаторах; аккумуляторных батареях; сенсорах; накопителях водорода.

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) обладают также рядом механических свойств, выгодно отличающих их от свойств осадков металлов и сплавов. Сохраняя высокую пластичность, тепло- и электропроводность металлов, КЭП превосходят их по твердости, триботехническим свойствам, жаростойкости [3; 4]. Структура и 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 другие металлы [5].

**Исследование свойств никелевого композиционного электролитического покрытия с углеродными наноструктурами.** Для получения углеродных нанотрубок мы использовали метод каталитического пиролиза смеси пропан-бутан на катализаторе NiO/MgO при температурах 600 – 650°C. Полученный углеродный наноматериал представляет собой длинные полые волокна, сформированные графеновыми плоскостями, определенным образом ориентированными по отношению к продольной оси волокна. В свою очередь, волокна образуют плотно переплетенные микрообразования, что, прежде всего, связано с морфологическими особенностями применяемого катализатора. Средний диаметр нановолокон составляет 30 – 40 нм, а длина – единицы мкм. Насыпная плотность УНМ составляет 560 кг/м<sup>3</sup>, при этом количество структурированного углерода в материале не менее 95 %.

Для получения композиционных электрохимических покрытий мы использовали электролиты никелирования следующего состава (табл. 1).

Таблица 1

*Составы электролитов для получения КЭП*

№ электролита	Концентрация компонентов электролита, г/л					
	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaCl	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	формалин	1,4 бутиндиол	MgSO <sub>4</sub>
1	250 – 300	50 – 60	25 – 40	0,1 – 0,3	0,05 – 0,1	–
2	140 – 150	5 – 10	25 – 30	–	–	20 – 30

На первом этапе проводился электролиз с целью получения чистого никелевого покрытия. Покрытие осаждалось на подложку (катод) из меди М1к. Для удаления возможных химических загрязнений катод перед применением подвергался механической обработке мелкозернистой наждачной бумагой и протирался этиловым спиртом. Затем для получения КЭП к электролиту

добавлялась суспензия УНМ, которая изготавливалась следующим образом. Навеску УНМ переносили в стакан с электролитом и перемешивали на магнитной мешалке при подаче воздуха примерно в течение 1 – 5 минут.

Концентрация УНМ в составе электролита изменялась в соотношениях: 1, 10, 20, 40 г. на 1 литр исходного электролита. Полученные экспериментальные образцы покрытий маркируются X – Y, где X – номер исходного электролита, а Y – количество добавленного УНМ. Время электролиза соответствовало получению толщины покрытия около 20 мкм.

Изучение морфологии поверхности КЭП проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D в диапазоне увеличений от 200 до 50 000. При определении механических свойств полученных КЭП измерялась микротвердость по Виккерсу на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 10 г и на CSM Instruments, Швейцария.

Износостойкость КЭП определяли с помощью автоматизированной машины трения (CSM Instruments, Швейцария). Методика исследований строилась по схеме шарик-диск и соответствовала международным стандартам ASTM G99-959 и DIN50324. В процессе испытаний определяли коэффициент трения и 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 5 Н и 1 Н и скорости вращения 5 см/с и 10 см/с. Путь трения составлял 24 м и 200 м.

Кроме того, также осуществлялось скретч-тестирование образцов КЭП. Скретч-тестирование предназначено для механических испытаний, изучения свойств поверхности тонких покрытий, таких как адгезия, хрупкость, деформация, отслаивание и износостойкость путем испытания царапаньем, а также коэффициент трения. Метод основан на контролируемом царапании алмазным индентором на выбранном участке образца. Наконечник индентора перемещается по поверхности образца с постоянной, возрастающей или прогрессивной нагрузкой. При определенной критической нагрузке покрытие начнет разрушаться.

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/дм<sup>2</sup>, что соответствует рабочим плотностям тока указанных электролитов. Как показали исследования? полученные поляризационные кривые как для первого состава? так и для второго практически не зависят от концентрации УНТ в растворе электролитов.

Необходимо отметить, что полученные величины потенциалов в приведенном диапазоне плотностей тока близки к значениям, приведенным в [6] для электролитов никелирования наноматериалов.

Внешний вид покрытий, полученных из электролита № 1, показан на рисунках 4 – 6. Морфология поверхности покрытий 1 – 0 и 1 – 1 существенно различается. Эталонный образец (рис. 1, а) сформирован с зернами никеля диаметром от 0,4 до 1,5 мкм, объединенными в фрактальные образования размером около 6 – 8 мкм. Поверхность образца 1 – 1 даже при максимальном разрешении микроскопа не выявляет фрактальную структуру материала (рис. 1, б). При этом осадок явно твердый и напряженный, о чем свидетельствует появление трещин.

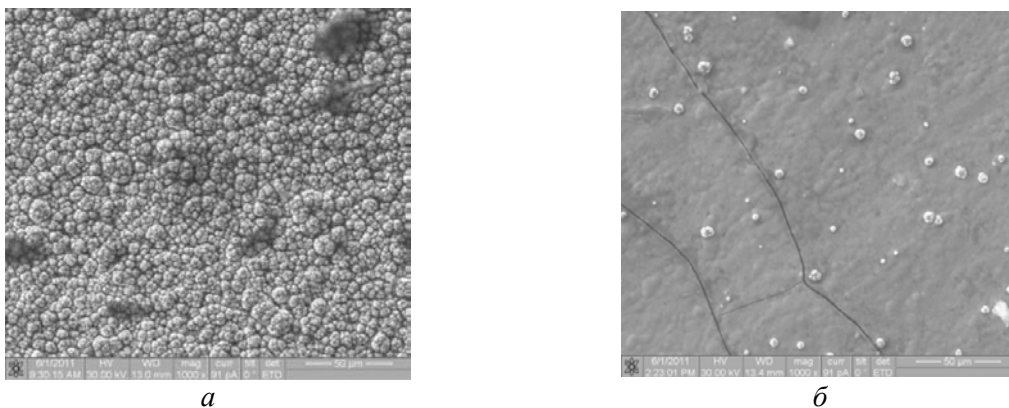


Рис. 1. Изображение поверхности электролитического слоя никеля и КЭП (увеличение 1 000): а – образец 1 – 0; б – образец 1 – 1

По-видимому, равномерное осаждение покрытия обусловлено тем, что частицы УНМ разделяют никелевые катионы и их конгломераты, препятствуя росту значительных зерен. Хорошая встраиваемость углеродных наночастиц в никелевую основу покрытия объясняется тем же процессом, что определяет их перенос к катоду, а именно адсорбцией катионов металла. С увеличением концентрации углеродные наночастицы в электролите могут образовывать конгломераты. В результате на поверхности электролитического осадка формируется некоторое количество грубых глобулярных образований. Аналогичные образования регистрируются и на поверхности образцов 1 – 10, 1 – 20 и 1 – 40. Количество глобул на поверхности электрода увеличивается соответственно увеличению содержания УНМ в растворе. Эти образования имеют шаровидную форму и их размеры колеблются от 0,8 до 8 мкм. Поверхность образца 1 – 40 становится похожа на поверхность эталонного образца 1 – 0, но зёрна никеля крупнее (от 1,0 до 4,0 мкм).

Образцы, полученные из электролита № 2 (рис 2, а), более мелкокристаллические, поэтому мы сочли целесообразным привести их при большем увеличении. Структура поверхности полученных из него покрытий тоже существенно изменяется при внесении в него УНМ. При концентрации нанокремнезёма 1 г/л происходит значительное измельчение зерна до размеров около 100 нм (рис. 1, б). При увеличении концентрации до 10 г/л структура осадка меняется мало (рис. 8, а). Однако регистрируется начало процесса изменения структур, образующих поверхность электролитического осадка, а именно формирование более крупных кристаллитов. С ростом концентрации УНМ в электролите размер структур, образующих покрытие, увеличивается.

Таким образом, полученные покрытия можно разделить на два типа подобия поверхности, определяемые количеством углеродного наноматериала в электролите. К первому типу можно отнести образцы 2 – 0 и 2 – 1, которые характеризуются почти ровной поверхностью. Вторым типом представляют образцы 2 – 10 и 2 – 20, в структуре которых присутствует большое количество относительно крупных образований дендритного типа.

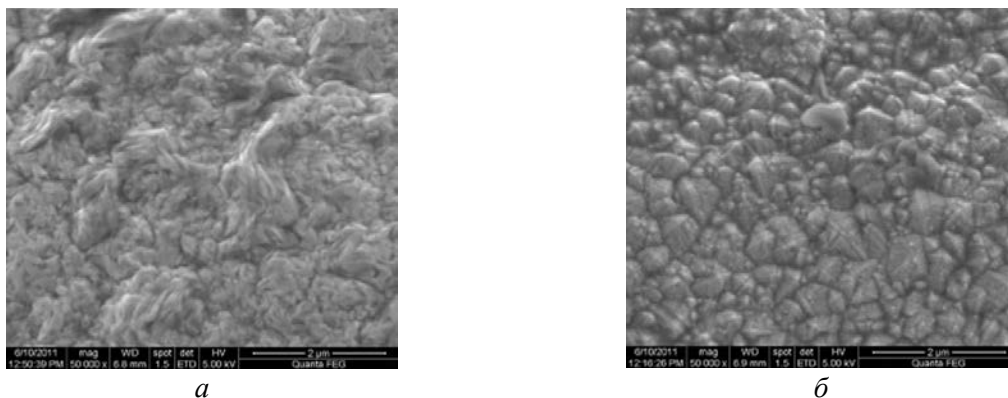


Рис. 2 (а, б). Поверхности покрытий, полученных из электролита № 2:  
а – образец 2 – 1; б – образец 2 – 20

Результаты измерения твердости на КЭП, полученных из электролита № 1, приведены на рисунке 3. Из приведенных данных видно, что микротвердость никелевого покрытия без УНМ составляет 304 кгс/мм<sup>2</sup>. Это практически совпадает с литературными данными по микротвердости электролитического никеля (от 260 до 300 кгс/мм<sup>2</sup>) [7]. При введении уже 1 г/л УНТ в раствор твердость покрытия увеличилась до 378 кгс/мм<sup>2</sup> (приблизительно на 20 %). Дальнейшее увеличение содержания УНТ в растворе приводит к некоторому уменьшению микротвердости до 372 кгс/мм<sup>2</sup>. Для образцов 2 – 0 и 2 – 1 средние значения микротвердости составили соответственно 353 и 381 кгс/мм<sup>2</sup>. Микротвердость медной подложки 149 кгс/мм<sup>2</sup>.

Исследование износостойкости, коэффициента трения и условий разрушения покрытия проводились в соответствии с методиками, описанными в работах [8; 9]. Сила трения на никелевом покрытии, полученном из электролита № 1, составляла 1,34 Н. Образцы КЭП с УНМ 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 %.

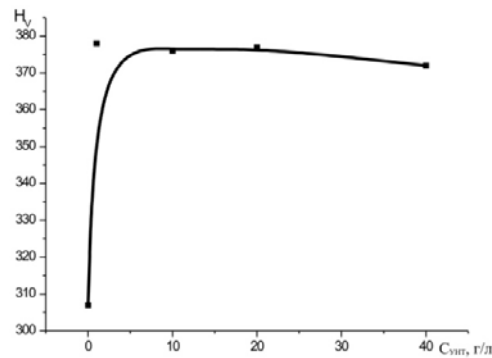


Рис. 3. Зависимость микротвердости КЭП по Виккерсу от содержания УНМ в электролите

При испытаниях образцов, полученных из электролита № 2, нагрузка на контртело составляла 1 Н. Установлено, что с увеличением концентрации УНМ сила трения уменьшается. Уменьшение силы трения составило 3,2 % для образца 2 – 1, 33 % для образца 2 – 10 и 46 % для образца 2 – 20.

Были также определены коэффициенты трения, величины которых приведены в таблице 2. Отмечено некоторое увеличение коэффициента трения в ходе испытаний. Это, по-видимому, связано с увеличением площади трения и образования микрорадиусов вследствие износа контролируемых образцов.

Таблица 2

Зависимость коэффициентов трения от содержания УНТ в КЭП

Номер образца	Содержание УНМ в электролите, 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
2 – 0	0	0,78	0,88
2 – 1	1	0,7	0,83
2 – 10	10	0,31	0,75
2 – 20	20	0,165	0,683

Для КЭП, полученных из электролита № 2, произведена количественная оценка износостойкости покрытия. Количественная оценка износостойкости образца проводилась по фактору износа  $W$  ( $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ ) [10; 11]:

$$W = \frac{V}{PL},$$

где  $V$  – объём удалённого материала,  $\text{мм}^3$ ;

$P$  – нагрузка, Н;

$L$  – путь трения, м.

Объём удалённого материала образца определялся по формуле:

$$V = sl,$$

где  $s$  – площадь поперечного сечения дорожки износа,  $\text{мм}^2$ ;

$l$  – длина окружности, мм.

При расчете величины износостойкости образца толщина покрытия предполагалась одинаковой и равной 0,018 мм. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

В дальнейшем были проведено скретч-тестирование никелевых покрытий, полученных также из электролита № 2. Наконечник индентора перемещался по поверхности образца с нагрузкой, увеличивающейся от 0,9 Н до 20 Н с постоянной скоростью роста 5 Н/с. Показано,

что нарушение сплошности осаждённого слоя на образце 2-0, происходит при нагрузке 6,89 Н (рис. 4, а).

Таблиця 3

Параметры износостойкости образцов

Номер образца	Толщина слоя, мм	Объём, мм <sup>3</sup>	Фактор износа, $W$ , мм <sup>3</sup> /(Н·м)
№ 2 – 0	0,018	1,15	0,036
№ 2 – 1	0,018	0,96	0,024
№ 2 – 10	0,018	1,03	0,0206
№ 2 – 20	0,018	1,05	0,021

Аналогичные разрушения КЭП на образце 2 – 1 зарегистрированы при нагрузке 7,42 Н, что на 7,7 % выше, чем у эталонного образца. На образце КЭП 2 – 10 не зарегистрировано таких разрушений даже при силе нагрузки в 11,66 Н, что на 69,2 % больше, чем для образца без УНМ (рис. 4, б). На образце 2 – 20 разрушения слоя зафиксированы при силе нагрузки 12,66 Н, а это на 83,7 % больше, чем для эталона (2 – 0). Очевидно, что пластическая деформация покрытия с УНМ происходит при больших нагрузках. Общий характер результатов скретч-тестирования экспериментальных образцов свидетельствует о том, что адгезия слоя никеля к меди при внесении УНМ в электролит № 2 увеличивается, а также прочность связи между кристаллами никеля становится выше при увеличении концентрации углеродного наноматериала в его составе.

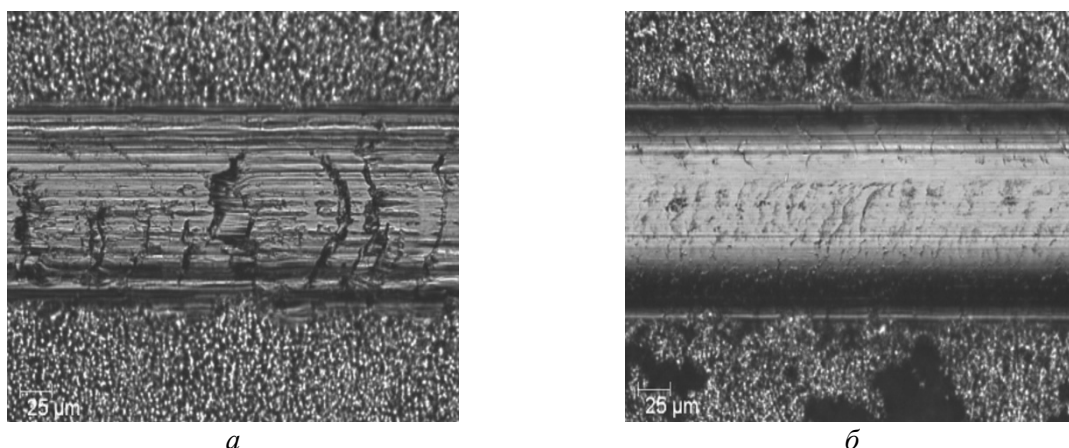


Рис. 4. Результаты скретч-тестирования никелевых покрытий:  
а – образец 2 – 0; б – образец 2 – 10

Очевидно, что пластическая деформация покрытия с УНМ происходит при больших нагрузках. Общий характер результатов скретч-тестирования экспериментальных образцов свидетельствует о том, что адгезия слоя никеля к меди при внесении УНМ в электролит № 2 увеличивается, а также прочность связи между кристаллами никеля становится выше при увеличении концентрации углеродного наноматериала в его составе.

С целью изучения возможностей дальнейшего повышения механических свойств в рамках данной работы были проведены исследования, направленные на получение устойчивых дисперсий УНТ за счет подбора ПАВ.

Из результатов, представленных в таблице, можно сделать следующие выводы:

- при применении в качестве ПАВ N-окси алкилдиметиламина твёрдость относительно чистого никеля растёт на 1,2 ГПа при концентрации УНВ 0,1 %. Увеличение УНВ до 0,5 % вызывает повышение твёрдости всего на 0,4 ГПа, а при концентрации УНВ 1 % даёт уже уменьшение твёрдости на 0,5 ГПа;

- при использовании в качестве ПАВ лаурилсульфата натрия наблюдается тенденция уменьшения твердости на 0,3 – 0,8 ГПа (относительно эталона).

## Твердость КЭП Ni-УНМ и Ni-B-УНМ

Покрытие	Наименование ПАВ	Концентрация ПАВ, г/л	Концентрация УНМ, г/л	Твердость, ГПА
Ni	–		–	6,6
Ni-УНМ	Лаурилсульфат натрия	0,01	0,1	6,3
		0,05	0,5	5,2
		0,1	1,0	6,1
	N-окись алкилдиметиламина	0,01	0,1	7,8
		0,05	0,5	7,0
		0,1	1,0	6,1
	Алкилтриметиламмоний хлорид (АТМ)	0,01	0,1	8,2
		0,05	0,5	8,5
		0,1	1,0	9,3
Ni-B-УНМ	Лаурилсульфат натрия	0,01	0,1	7,4
		0,05	0,5	8,9
		0,1	1,0	11,1

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что катионактивные ПАВ, причем в большей степени АТМ, чем N-окись, способствуют включению большего количества УНМ в никелевую матрицу, а также его равномерному распределению по поверхности покрытия. Это и приводит к существенному улучшению физико-механических свойств КЭП никель-наноглерод. Дополнительное введение бора в КЭП никель-наноглерод даже в присутствии анионактивного ПАВ (лаурилсульфата натрия), приводящего к снижению микротвердости КЭП никель-наноглерод, способствует увеличению микротвердости КЭП никель-бор-наноглерод до 11,1 ГПА и получению твердых покрытий (на уровне хромовых). На основании ранее выполненных работ [4; 12] можно предположить, что высокая твердость обусловлена аддитивностью влияния наноглеродных добавок и бора.

**Выводы.** 1. Причинами диспергирования структуры покрытий могут являться: структурирование раствора, приводящее к увеличению электропроводности электролита, а также к реализации механизма формирования осажденного слоя не только из восстановленных атомов никеля, но и из наночастиц углерода покрытых металлом.

2. Измельчение структуры осадков приводит к увеличению микротвердости и снижению коэффициента трения. Установлено, что оптимальное сочетание свойств достигается при концентрациях УНМ в растворе электролита от 1 до 10 г/л.

3. Состав электролита играет принципиальную роль при формировании структуры и свойств КЭП.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. **Елинек Вальтер Т.** Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2009 – 2010 годы / Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. – № 2. – Т. XIX. – С. 14 – 19.
2. **Дьяков И. А.** Наномодифицированные гальванические покрытия / Нанотехника, 2013. – С. 60 – 68.
3. **Целуйкин В. Н.** Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура и свойства / Электрохимия поверхности и защита материалов, 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 287 – 301.
4. **Литовка Ю. В., Ткачев А. Г., Дьяков И. А., Кузнецова О. А.** Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических покрытий / Гальванотехника и обработка поверхности, 2010. – XVIII. – № 1. – С. 17 – 21.
5. **Андропов Л. И., Лебединская Ю. Н.** Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К. : Техника, 1986.
6. **Лайнер В. И.** Защитные покрытия металлов. – М. : Metallurgia, 1974. – 558 с.