

Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, Л.М. Солтис

Металізація вуглецевих волокон подвійними та потрійними мідними композиціями

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

Розглянуті теоретичні основи фізико-хімії та технології нанесення одно- та двошарового покриття на основі $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$, Ni^0+P , Pb^0 на поверхні карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон. Досліджено зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонових волокон міддю, яке здійснювалося у процесі металізації за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями. Встановлено, що вміст міді у покритті мідь – оксиди міді можна збільшити за рахунок двошарового покриття по чергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.

Ключові слова: карбонові волокна, полімерні композити, ніколювання, мідніння, свинцювання.

Стаття поступила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

1. Відомі антифрикційні полімерні композиції на основі поліаміду П-54, що армовані порошками металів Cu_2O [1], бронз [2], Cu^0 [3], Cu^0+Ni^0 [4], $\text{Cu}^0+\text{Ni}^0+\text{Ga}^0+\text{In}^0+\text{MoS}_2$ [5]. Створення ХМА-технології [6-9] та самозмащувальних антифрикційних матеріалів на основі карбонізованих вуглецевих волокон та полімерів [10-30] дозволило значно підвищити зносостійкість у 1,5-30 разів і термін та надійність роботи ущільнювальних елементів з цих матеріалів. Але є потенціальні можливості таких матеріалів у ще більшому зростанні ресурсу роботи ущільнювальних елементів компресорів, реакторів, pomp та інших машин і механізмів шляхом багатошарового покриття поверхонь наповнювачів – вуглецевих волокон – подвійними та потрійними композиціями металів Cu^0 , Ni^0 , Pb^0 , Fe^0 та введення їх у полімерну матрицю антифрикційних матеріалів.

2. Фізико-хімія та технологія міднення та ніколювання карбонізованих волокон (КВ) розглянуті у [7, 31-34], при цьому ретельно вивчена відома формальдегідна технологія та розроблені модифікована формальдегідна і цинкова технології міднення неграфітованих волокон, зокрема, і багатошарові покриття із застосуванням сумісно цинкової та модифікованої формальдегідної технологій.

3. Відомі технології хімічного ніколювання. Процесам хімічного та електрохімічного ніколювання поверхонь присвячена низка робіт вихідних досліджень [35-89], у тому числі й графітованих вуглецевих матеріалів і графітів [38-41, 67, 80, 89] та

вуглецевих волокон [67]. Роботи [35-37, 39, 40, 43-52, 54-56, 58, 61-63, 65, 67-72, 78, 86, 88, 89] присвячені процесам покриття поверхонь лише одним шаром Ni^0 , при цьому розглянуто закономірності ніколювання в основному з водних розчинів: з гіпофосфітного чи боргідридного розчину [56], з пірофосфатного розчину без [78], або у присутності ліганду [82], а в роботах [52, 61, 68-71] – з органічного розчину, чи з порошковидного складу ніколу [55]. У роботах [86, 89] розглянуті технології тонкого покриття Ni^0 . Низка робіт присвячена нанесенню на поверхні одношарового покриття із стопів Ni^0 [64] або композиційних матеріалів [74], наприклад Ni^0-P [42, 56, 60, 66], Ni^0-Fe^0 [52, 53], Ni^0-B [56, 59], Ni^0-Cu^0 [76, 80-82], Ni^0-Cr^0 [75], Ni^0-W^0 [83], Ni^0-Mo^0 [84], Ni^0-V^0 [85], Ni^0-Si^0 [87], $\text{Ni}^0-\text{Mo}^0-\text{P}$ [73], $\text{Ni}^0-\text{Mn}^0-\text{Zn}^0$ [77], Ni^0 -ПТФЕ [79] тощо.

Мета роботи полягала у тому, щоби розробити технології ніколювання карбонізованих (неграфітованих) вуглецевих волокон, підданих інтенсивній хемомехано-активаційній обробці, одношарового та багатошарового (сумісно з міднінням) покриття.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8 (КВ), які отримані шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з подальшим відпаленням за 723 ± 20 К в CH_4 та за 1123 ± 50 К в CH_4 . Отриману карбонізовану тканину піддали поріз-

ки на шматки від 4×4 до 6×6 см і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117 с⁻¹) протягом 5 хв. Карбонові волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла за довжинами в межах 20-1200 мкм з основною фракцією 100-250 мкм [90].

2. X-проміневі дифрактограми волокон знімали на установці УРС-60 у хромовому нефільтрованому K_α-випромінюванні методом Дебая-Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3 мм). Фазовий склад поверхневих шарів мідного покриття карбонових волокон досліджували шляхом X-променевої зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи Cu K_α-випромінювання.

II. Технологічна частина

1. Ніколюванню поверхонь із розчинів, які містять гіпофосфіт, присвячені роботи [35-51]. Аналіз цих робіт показав, що узагальнений склад розчинів ніколювання зводиться до складів:

- сіль нікола (II): 5-220 моль/л (частіше 50-200 моль/л);
- гіпофосфіт: 15-650 моль/л (частіше 100-300 моль/л);
- буферні речовини, ліганди для Ni (II), стабілізатори та інші добавки.

З солей нікола частіше всього використовують хлориди (NiCl₂·6H₂O) або сульфати (NiSO₄·7H₂O), а також карбонати, ацетати, сульфонати та ін. Окрім NaH₂PO₂·H₂O, використовують такі добавки: (CH₃COO)Na·3H₂O, (C₆H₅O₇)Na₃·2H₂O, лимонну, молочну, пропіонову кислоти, калій гліколят, натрій бензоат, NH₄Cl, NH₃, Na₄P₂O₇·10H₂O та ін. для регулювання рН розчину.

Склади ніколювання містять: 6-50 г/л NiCl₂·6H₂O або 22-30 г/л NiSO₄·7H₂O; 8-70 г/л NaH₂PO₂·H₂O; 5-10 г/л (CH₃COO)Na·3H₂O або 45-90 г/л (C₆H₅O₇)Na₃·xH₂O; 5-100 г/л інших добавок. Технологічні параметри: рН = 4-11, Т = 328-373 К. Для цих складів і технологічних параметрів досягають швидкості ніколювання 1,5-25,0 мкм/год.

2. Відомі два види розчинів хімічного ніколювання: кислі (рН=4-6) та лужні (рН=8-11). Експериментально виявлено, що хімічне ніколювання поверхонь діелектриків КВ, що інтенсивно активовані, з кислих розчинів протікає дуже повільно та неефективно, так як відбувається утворення металічного нікола в об'ємі розчину. Знайдено, що осаджування Ni⁰ на карбонові волокна відбуваються з лужних розчинів, при цьому підготовка поверхні карбонізованого волокна УТМ-8, як і під час їх мідніння за формальдегідною технологією, має значний вплив на подальший процес ніколювання.

3. Розроблена наступна технологія ніколювання карбонових волокон (у розрахунку на 10 г дисперсії КВ):

(1) підготовка поверхні:

- обезжирювання у лужному розчині (30% NaOH) 500 мл на протязі 10-15 хв.;
- хімічне розтравлення поверхні розчином: H₂SO₄ (80% конц.) – 300 мл + HF (40% конц.) – 150 мл на протязі 5-10 хв.;

- сенсibiliзація у розчині NaH₂PO₂ (150 г/л) за 363 К на протязі 5-10 хв.;

- кожну операцію завершували фільтруванням та промивкою водою на фільтрі;

(2) власне ніколювання:

а) склад розчину ванни:

NiCl₂·6H₂O: 15-50 г/л (оптимально 30 г/л);

винна кислота: 20-60 г/л (35 г/л);

NaH₂PO₂: 20-60 г/л (35 г/л);

NH₄Cl: 15-50 г/л (30 г/л);

NH₄OH (25% конц.): до рН=8,5-9,5 (рН=9,0);

алільна похідна сполука: 15-20 мл (18 мл);

б) технологія:

- в 1 л розчину, який містив NiCl₂, винну кислоту, NH₄Cl, вносили 20 г КВ з попередньою свіжо приготовленою поверхнею за (1);

- нагрівали розчин до 370±2 К і під час перемішування (нагрітий до 358±5 К) додавали насичений розчин NaH₂PO₂ частками на протязі 2,0-2,5 год.;

- далі вводили алільну похідну сполука;

- далі за 310±2 К вводили NH₄OH, підтримуючи рН=9,0±0,5 розчину;

- перемішували, підтримуючи температуру розчину 310±2 К на протязі 3 год. під час щільності завантаження ванни 20 г дисперсії КВ в 1 л розчину;

- потім розчин з КВ з (Ni⁰+P)-покриттям фільтрували, промивали водою та ацетоном на фільтрі та висушували за 323±10 К.

Амоніак забезпечував буферність розчину, необхідну для досягнення відносно високої та сталої швидкості ніколювання (2,5 мкм/год.).

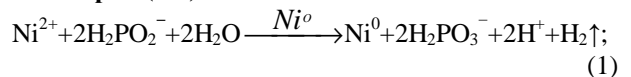
У вище наведених складах розчину та технології, покриття на КВ уявляє собою стоп (Ni⁰+P), який містить до 3-12% (у лужних розчинах з рН=8-9 – 3-7%) Р – у вигляді перенасиченого твердого розчину фосфору в ніколі кристалічної будови.

Привіс покриття (Ni⁰+P) досягав 25-75% мас. від маси карбонового волокна.

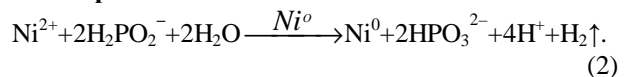
4. Хімізм процесу ніколювання з гіпофосфітним відновником.

Гіпофосфіт відновлює йони Ni²⁺ за рН розчину більше 3. Реакції відновлення можна записати у загальному вигляді так:

• за рН≤(1-3):



• за рН≥6:



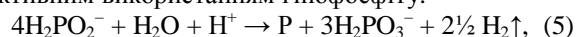
У сильнолужних розчинах у реакції відновлення гіпофосфіт використовується з високою ефективністю:



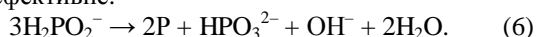
Гіпофосфіт витрачається також на утворення фосфору, який включається у вигляді стопу (Ni⁰+P) у покриття на поверхні карбонізованого вуглецевого волокна:



З високою ймовірністю можлива реакція з менш ефективним використанням гіпофосфіту:



але у сильнолужних розчинах під час осадження Ni^0 на КВ за реакцією (3) використання гіпофосфіту більш ефективне:



Фактично під час процесу ніколювання КВ (рН=4-12) витрачається біля 3-х молей гіпофосфіту на 1 моль відновленого ніколю Ni^0 (більше 4 г NaH_2PO_2 на 1 г покриття). Коефіцієнт використання гіпофосфіту за реакціями (1), (2), (4), який враховує реакції утворення Ni^0 та P, для практичних розчинів ніколювання складає 70-90%. Решта гіпофосфіту каталітично розкладається на поверхні покриття (Ni^0+P) із-за гідролітичного окиснення $H_2PO_2^-$ до $H_2PO_3^-$.

5. Далі КВ з покриттям Ni^0+P піддавали хімічному міднінню за цинковою або формальдегідною технологією.

6. Хімічне свинцювання.

Покриття карбонових волокон металом п्लомбумом можливе, якщо попередньо ці волокна покрити Cu^0 . Таку металізацію КВ проводили у 3 стадії:

I. Хімічним міднінням за цинковою або формальдегідною технологією отримували 1-й шар покриття складу Cu^0+Cu_2O на поверхні КВ.

II. Хімічне свинцювання здійснювали за такою технологією:

1) 20-30 г дисперсії КВ з покриттям Cu^0+Cu_2O суспендували у 500-800 мл льодової оцтової кислоти;

2) за інтенсивним перемішуванням у (1) частками додавали розчин, який містив 20-100 г п्लомбум ацетату у 100-350 мл льодової оцтової кислоти;

3) далі за кімнатної температури та під час інтенсивного перемішування за 30 хв. вносили у суспензію (2) 10-60 г порошку цинку порціями, змішували 1,5-2 год.;

4) фільтрували та промивали на фільтрі:

а) 200-350 мл льодовою оцтовою кислотою;

б) потім 200-350 мл лужним розчином формаліну (10 мл/л формаліну + 10 г/л NaOH);

в) ацетоном;

5) отриману дисперсію КВ з покриттям $Cu^0+Cu_2O+Pb^0$ піддавали сушці за 308 ± 5 К;

б) отримували привіс Pb^0 на КВ до 30-250% від маси волокна.

III. Далі таке покрите волокно піддавали хімічному міднінню за цинковою або формальдегідною технологією.

III. Результати та обговорення

Для непокритого карбонізованого волокна спостерігається наноаморфна структура поверхневих шарів. Для непокритого карбонізованого волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається незначна нанометрична упорядкованість шарів з параметрами: $d(002) = 0,386$ нм і $L(002) = L_c = 0,614$ нм. При збільшенні часу дроблення в МРП-1 до 11 хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малою. Для карбонізованого волокна УТМ-8 судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що КВ має значний вміст аморфної фази карбону.

1. Формальдегідна технологія мідніння.

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, яке покрите одним (рис. 1а) або двома (рис. 1б) мідними шарами за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

Як видно з рис. 1а, склад одношарового покриття на карбонізованому волокні УТМ-8 має такі фази: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022) та CuO (hkl 020, 200, -131), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 (інтенсивність піка $J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 = 43,174$ град.; $J_6 = 44\%$ для $2\theta_6 = 50,259$ град., решта Cu_2O ($J_2 = 17\%$ для $2\theta_2 = 36,287$ град.; $J_4 = 8\%$ для $2\theta_4 = 42,230$ град.; $J_7 = 4\%$ для $2\theta_7 = 61,186$ град.); CuO ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 35,302$ град.; $J_3 = 1\%$ для $2\theta_3 = 38,646$ град.; $J_7 = 2\%$ для $2\theta_7 = 61,186$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 становлять: a, b, c = 0,36271(3) нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : a, b, c = 0,42803(10) нм; $\gamma = 90$ град.; фази CuO : a = 0,46840(0) нм; b = 0,51290(0) нм; c = 0,34250(0) нм; $\gamma = 99,5$ град. Це пов'язано з такими хімічними реакціями в процесі технології:

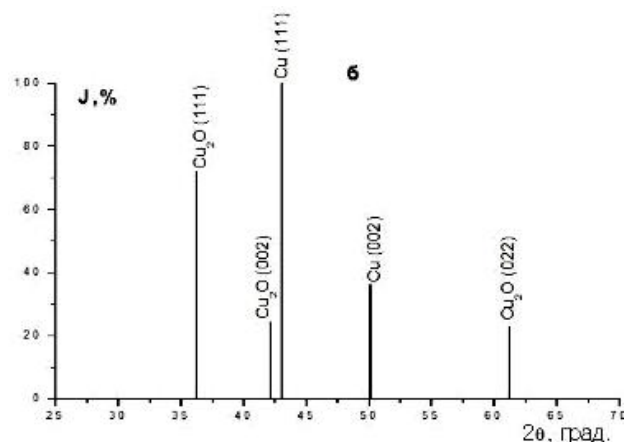
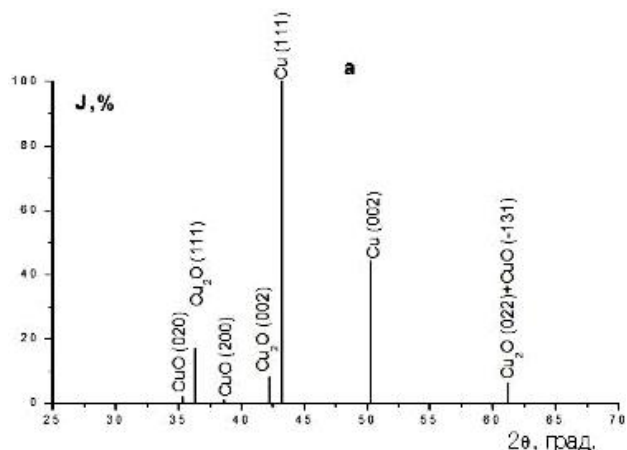
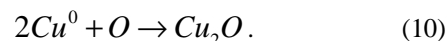
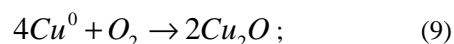
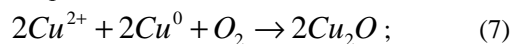


Рис. 1. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

Як видно з рис. 1б, для двошарового покриття на карбонізованому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до Cu^0 , але вміст Cu_2O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у $\sim 4,24$ рази, (002) \sim у 3 рази та (022) \sim у 5,75 рази, і зменшується J для (022) у 1,2 рази. Фазовий склад двошарового покриття є такий: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 ($J_3 = 100\%$ для $2\theta_3 = 43,056$ град.; $J_4 = 36\%$ для $2\theta_4 = 50,150$ град.) та Cu_2O ($J_1 = 72\%$ для $2\theta_1 = 36,206$ град.; $J_2 = 24\%$ для $2\theta_2 = 42,100$ град.; $J_5 = 23\%$ для $2\theta_5 = 61,193$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 : а, б, с = $0,36352(2)$ нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : а, б, с = $0,42832(21)$ нм; $\gamma = 90$ град.

2. Цинкова технологія мідніння.

Як видно із дифрактограми карбонізованого волокна УТМ-8 (рис. 2), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) мідними шарами за цинковою технологією мідніння, фазовий склад є такий: Cu^0 (hkl 111, 002) + Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбиття для Cu^0 .

Так, для одношарового покриття І(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2а) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,264$ град.; $J_1 = 14\%$ для $2\theta_1 = 29,420$ град.; $J_3 = 28\%$ для $2\theta_3 = 42,156$ град.; $J_6 = 4\%$ для $2\theta_6 = 61,217$ град.), а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 22\%$ для $2\theta_4 = 43,162$ град.; $J_5 = 9\%$ для $2\theta_5 = 50,295$ град.). Сталі ґратки становили: для Cu_2O а, б, с = $0,42762(18)$ нм, $\gamma = 90$ град.; для Cu^0 а, б, с = $0,36244(4)$ нм, $\gamma = 9$ град.

Для двошарового покриття І(ц)+ІІ(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2б) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,171$ град.; $J_5 = 45\%$ для $2\theta_5 = 50,302$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36253(4)$ нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 29,417$ град.; $J_2 = 28\%$ для $2\theta_2 = 36,262$ град.; $J_3 = 8\%$ для $2\theta_3 = 42,154$ град.; $J_7 = 8\%$ для $2\theta_7 = 61,219$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42808(18)$ нм, $\gamma = 90$ град.

Для тришарового покриття І(ц)+ІІ(ц)+ІІІ(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2в) максимальна інтенсивність піків також відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,156$ град.; $J_5 = 42\%$ для $2\theta_5 = 50,288$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36263(5)$ нм, $\gamma = 90$ град. Для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,423$ град.; $J_2 = 71\%$ для $2\theta_2 = 36,266$ град.; $J_3 = 20\%$ для $2\theta_3 = 42,148$ град.; $J_6 = 22\%$ для $2\theta_6 = 61,216$ град.) (рис. 2в) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42857(8)$ нм, $\gamma = 90$ град.

Таким чином, вміст фази Cu_2O максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією, що пов'язано з такими процесами:

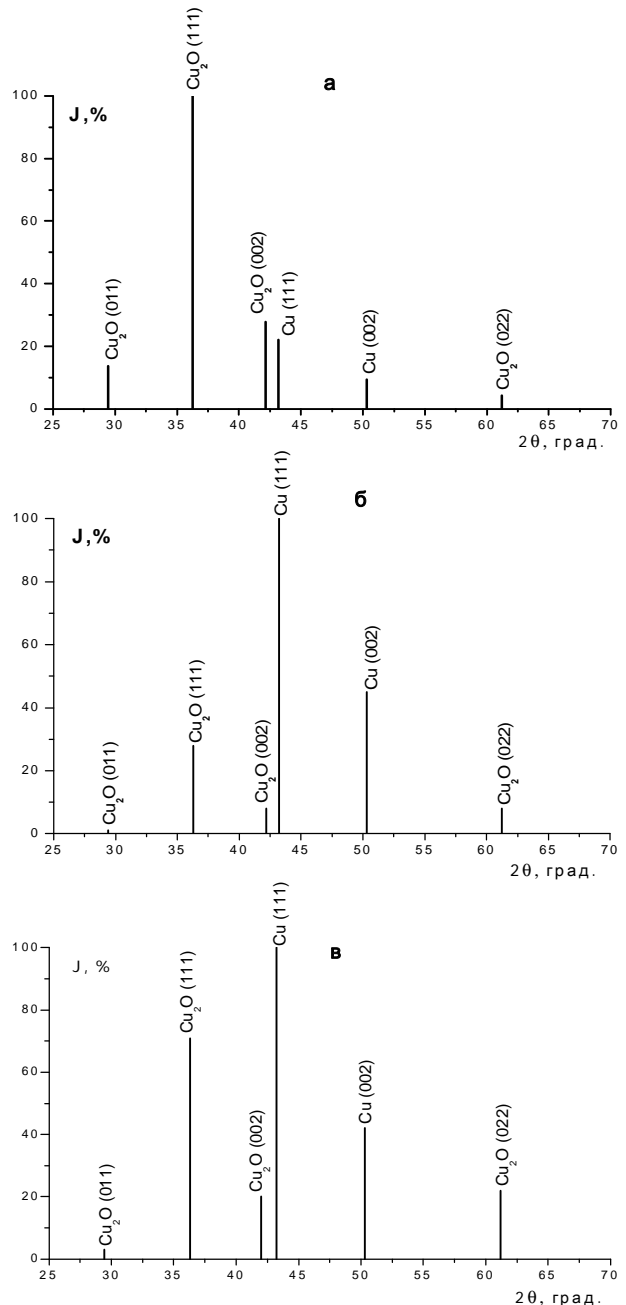
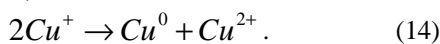
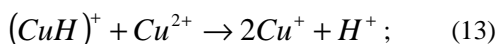
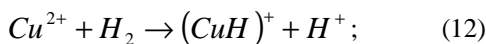
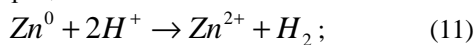


Рис. 2. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) мідними шарами за цинковою технологією.

3. Відновлення міді за двома технологіями покриття на підкладці Ni^0+P .

Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонізованого волокна можна досягнути за рахунок двошарового чи тришарового покриття почергово за модифікованою формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною технологіями на підкладці Ni^0+P (перший шар). Рис. 3 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

Як видно з рис. 3а, для двошарового покриття ІІ(мф)+ІІІ(ц) на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар), яке утворене за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям тільки за

формальдегідною (рис. 1б) або цинковою (рис. 2б) технологіями. Фази склалися (рис. 3а) з Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 5\%$ для $2\theta_1 = 29,554$ град.; $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,408$ град.; $J_3 = 35\%$ для $2\theta_3 = 42,298$ град.; $J_6 = 32\%$ для $2\theta_6 = 61,370$ град.) (рис. 3а) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42694(3) нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 64\%$ для $2\theta_4 = 43,310$ град.; $J_5 = 27\%$ для $2\theta_5 = 50,440$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36154(0) нм, $\gamma = 90$ град.

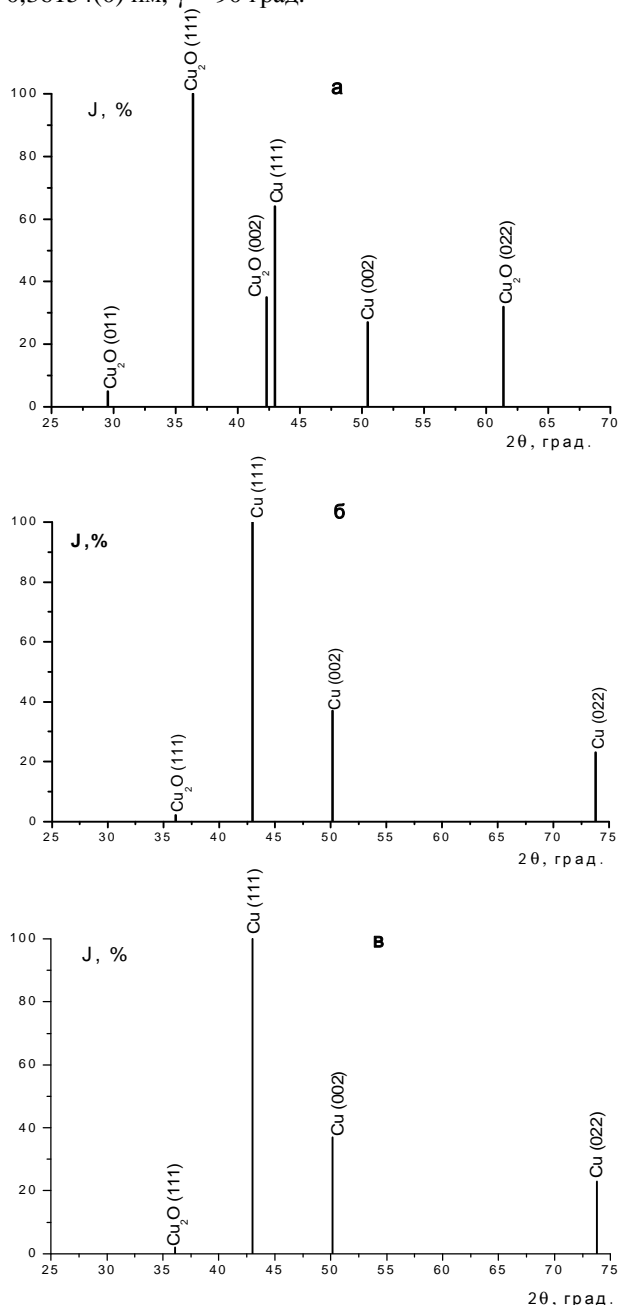


Рис. 3. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого першим шаром Ni^0+P , та наступними: двома шарами за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями (а); двома шарами за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями (б); трьома шарами: за цинковою (другий і третій шари) та модифікованою формальдегідною (четвертий шар) технологіями (в).

Як видно з рис. 3б, для двохшарового покриття $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{мф})$ на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар), яке утворено за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями, домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2=43,031$ град.; $J_3= 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36303(16) нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі (рис. 3б) виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,43025(0) нм, $\gamma = 90$ град. Порівняння даних (рис. 3а та рис. 3б) явно підтверджує, що відновлення Cu^0 відбувається, якщо покриття волокна з підкладкою Ni^0+P (перший шар) здійснюється у послідовності нанесення шарів: $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{мф})$, ніж $\text{II}(\text{мф})+\text{III}(\text{ц})$.

Якщо карбонізоване волокно УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар) покрито ще трьома шарами (другий і третій шари – за цинковою, а четвертий – за модифікованою формальдегідною технологіями) $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{ц})+\text{IV}(\text{мф})$, то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 3в), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 3б: домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36292(16) нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1=2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а = 0,43025(0) нм, б, с = 0,42985(0) нм, $\gamma = 90$ град.). Таким чином, чергування покриття КВ з підкладкою Ni^0+P (перший шар) мідно за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O : домінує тільки фаза Cu^0 .

Якщо карбонізоване волокно з підкладкою Ni^0+P покрито чотирма шарами $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{ц})+\text{IV}(\text{ц})+\text{V}(\text{мф})$ (перший шар Ni^0+P , наступні три шари – за цинковою технологією, а п'ятий шар – за модифікованою формальдегідною технологією), то практично Cu_2O повністю відновлюється: абсолютно домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 47\%$ для $2\theta_3 = 50,302$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град. та Cu_2O (hkl 111) із інтенсивністю $J_1=1\%$ для $2\theta_1=36,128$ град.

Аналогічні процеси спостерігаються, якщо підкладку на карбонізованому волокні УТМ-8 створити із $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ (перший шар) за цинковою або модифікованою технологією та Pb^0 (другий шар), а наступні шари $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ нанести за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями.

Висновки

1. Вміст міді Cu^0 у покритті $\text{Cu}^0-\text{Cu}_2\text{O}$ можна збільшити за рахунок багатшарового покриття почергово за цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та за модифікованою формальдегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. Розроблені технології ніколювання карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон, підданих інтенсивній хемо-механо-активаційній обробці, у вигляді одношарового та багатшарового покриття: $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (1-й шар) + $(\text{Ni}^0 + \text{P})$ (2-й шар) та $(\text{Ni}^0 + \text{P})$ (1-й шар) + $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (2-й шар), $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (за мф) + $(\text{Ni}^0 + \text{P})$ + $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (за ц) або $(\text{Ni}^0 + \text{P})$ + $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (за ц) + $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (за мф), де мф – модифікована формальдегідна технологія; ц – цинкова технологія мідніння KB.

3. Створення на поверхні карбонізованого волокна, підданого інтенсивній активації, підкладки $\text{Ni}^0 + \text{P}$ дозволяє під час подальшого нанесення

багатшарового мідного покриття позачергово за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями повністю відновити з Cu_2O мідь Cu^0 .

Сіренко Г.О. – академік АТНУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Складанюк М.Б. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] A.s. 407106 (SSSR), MKI F16S33/18 (1972).
- [2] A.s. 704067 (SSSR), MKI S08L77/00 (1978).
- [3] V.M. Lebedev, *Plasticheskie massy*, 10, 29 (1980).
- [4] A.s. 923162 (SSSR), MKI S08L77/00, C08J5/16/ (1980).
- [5] A.s. 1017002 (SSSR), MKI S08L77/00, C08J5/16/ (1981).
- [6] G.O. Sirenko, *Stvorennja antifrikcijnih materialiv na osnovi poroshkiv termotrivkih polimeriv ta vuglecevih volokon: Dis. ... dokt. tehn. nauk (In-t problem materialoznavstva im. I.M. Francevicha NANU, Kiiv, 1997).*
- [7] A.s. 1604862 (SSSR), MKI S23S18/38; S23S18/54/ (1990).
- [8] A.s. 1736171 (SSSR), MKI C08J5/16; C08L27/18/ (1992).
- [9] A.s. 1723084 (SSSR), MKI C08J5/16; C08L27/18/ (1992).
- [10] A.s. 110292 (SSSR), MKI S08J5/16; S08L27/18/ (1977).
- [11] A.s. 181484 (SSSR), MKI F16C33/12/ (1982).
- [12] A.s. 1078907 (SSSR), MKI S08L27/18; S 08J5/16/ (1984).
- [13] A.s. 194601 (SSSR), MKI F16C33/12/ (1983).
- [14] A.s. 1239134 (SSSR), MKI S08J5/16; S08J5/06/ (1986).
- [15] A.s. 1165048 (SSSR), MKI S08L27/18; S08K3/04/ (1985).
- [16] A.s. 1244933 (SSSR), MKI S08J5/16; S08L27/18/ (1986).
- [17] A.s. 223896 (SSSR), MKI S08L77/10/ (1985).
- [18] A.s. 1635523 (SSSR), MKI C08J5/16; C08L27/18/ (1990).
- [19] A.s. 1584365 (SSSR), MKI S08L77/10/ (1990).
- [20] P.r. №4539382/05/01619 (1992).
- [21] Pat. 1806147 (SSSR), MKI S08J9/26; B01D39/16/ (1993).
- [22] A.s. 1590778 (SSSR), MKI F16J15/20/ (1990).
- [23] A.s. 1587300 (SSSR), MKI F16J15/00; F16J15/22/ (1990).
- [24] A.s. 1545584 (SSSR), MKI S08L77/02; S08K13/02/ (1990).
- [25] A.s. 1467893 (SSSR), MKI V32V3/12; D04S5/00; F16C33/12/ (1989).
- [26] A.s. 1460492 (SSSR), MKI F16J15/00/ (1989).
- [27] A.s. 1400040 (SSSR), MKI S08J5/16; S08L77/08/ (1988).
- [28] A.s. 1322664 (SSSR), MKI S08L77/10/ (1987).
- [29] A.s. 558518 (SSSR), MKI S08L77/06/ (1977).
- [30] A.s. 526252 (SSSR), MKI S08L77/00; S08D5/16/ (1976).
- [31] G.O. Sirenko, M.B. Kvich, V.I. Kirichenko, *Fizika i himija tverdogo tila*, 7 (3), 544 (2006).
- [32] G.O. Sirenko, M.B. Kvich, V.I. Kirichenko, *Visnik Prikar. nac. un-tu im. V.Stefanika. Ser. Himija*, V, 84 (2008).
- [33] V.I. Kirichenko, G.A. Sirenko, L.M. Kirichenko, *Voprosy himii i himicheskij tehnologii*, 94, 113 (1991).
- [34] G.O. Sirenko, L.M. Soltis, V.I. Kirichenko, V.P. Sviders'kij, M.B. Skladan'juk, *Visnik Prikar. nac. un-tu im. Vasil'ja Stefanika. Ser. Himija*, HIV, 50 (2012).
- [35] E.G. Kendal, *Kompozicionnye materialy s metallicheskoj matricej (Mashinostroenie, Moskva, 1978).*
- [36] M. Shalkauskas, A. Vashkjalis, *Himicheskaja metallizacija plastmass (Himija, Leningrad, 1985).*
- [37] A.V. Gorodynskij i dr., *Ukr. him. zh.*, 49 (2), 141 (1984).
- [38] A.N. Jagubec i dr., *Jelektronnaja obrabotka materialov*, 6, 60 (1973).
- [39] A.N. Jagubec, Zh.I. Babanova, *Soveshh. «Novaja tehnologija gal'vanicheskij pokrytij» (Kirov, 1974), s. 25.*
- [40] A.I. Demidova, V.V. Ivanova, *Trudy VNII i proektno-tehnol. in-ta jelektrougol'nyh izdelij (Jenergija, Moskva, 1975).*

- [41] V.P. Buzinova, Zh.I. Babanova, A.N. Jagubec, *Izv. AN Mold. SSR. Ser. fiz.-tehn. i mat. nauk*, 2, 64 (1976).
- [42] M.V. Novikova, R.G. Golovchanskaja i dr., *Jelektrohimiya*, 19 (7), 960 (1983).
- [43] A.s. 260351 (SSSR) (1976).
- [44] E.I. Saranov i dr., *Zashhita metallov*, 11 (3), 367 (1975).
- [45] Zajavka 60-2671 Japonii. Homma Noritosi. Rastvor himicheskogo nikelirovanija (1985).
- [46] A.s. 1180404 (SSSR) (1985).
- [47] Zajavka 59-226170 Japonii. Homma Noritosi. Rastvor dlja himicheskogo nikelirovanija (1984); Zajavka 59-232261 Japonii. Stabilizacija rastvora himicheskogo nikelirovanija (1984).
- [48] Nakamichi Ichiro i dr., *Jap. J. Appl. Phys.*, 2 (9), 679 (1985).
- [49] I. Bielinaki, *Pr. Pwarsz. Chem.*, 34, 9 (1985).
- [50] W. Anke, H. Kleinz, *Metalloberflache*, 40 (1), 21 (1986).
- [51] G.Mallory, *Plat. and Surface Finish*, 72 (11), 64 (1985).
- [52] R.V. Butkene, D.V. Mockute, *Issl. v oblasti osazhdenija metallov*, 46 (1985).
- [53] A.M. Lunjackas i dr., *Issl. v oblasti osazhdenija metallov*, 140 (1985).
- [54] G. Shawnan, P. Stapleton, *Galvanotechnik*, 77 (3), 550 (1986).
- [55] Zajavka 60-152679 Japonii. Nakadzava Gjen'iti. Poroshkoobraznyj sostav dlja himicheskogo nikelirovanija (1985).
- [56] K. Stallmann, *Galvanotechnik*, 77 (7), 1591 (1986).
- [57] A. Weissenberger, *Galvanotechnik*, 77 (5), 1089 (1986).
- [58] Zajavka 59-170254 Japonii. Goto Hulio, Hosaka Gjecuja. Rastvor dlja himicheskogo nikelirovanija (1984).
- [59] K. Masui i dr., *Kindzoku hjomjen gidzjuku. Metal Finish. Soc. Jap.*, 36 (2), 50 (1985).
- [60] M. Matsuoko, T. Hayashi, *Kindzoku hjomjen gidzjuku. Metal Finish. Soc. Jap.*, 36 (2), 70 (1985).
- [61] S. Yajima i dr., *Kindzoku hjomjen gidzjuku. Metal Finish. Soc. Jap.*, 37 (5), 255 (1986).
- [62] J. Heury, *Metal Finish*, 82 (9), 93 (1984).
- [63] I.V. Guseva i dr., *II Vsesojuznoe soveshh. po zharostojkim pokrytijam* (Tula, Leningrad, 1985), s. 103.
- [64] H.P. Zhelis i dr., *Tr. AN Lit. SSR, B. №6/151*, 3 (1985).
- [65] Z. Cyrus, M. Novotuy, *Karossa ochr. mater*, 28 (5), 95 (1984).
- [66] R. Narayan, M.N. Mungde, *Surface Technol*, 24 (3), 233 (1985).
- [67] Shiota Ichiro, *Vatanebe Ocenm, Traus Net Rec. Inst.*, 18 (1), 1 (1976).
- [68] G.-K.K. Kupjatis, *Organicheskie soedinenija v jelektrolitah nikelirovanija*, *Ruk. dep. v Lit. NIINTI* 16.09.1985 (In-t himii i him. tehn. AN Lit. SSR, Vil'njus, 1985).
- [69] O.Ju. Nivinskene i dr., *Issled. v oblasti osazhdenija metallov*, 40 (1985).
- [70] A.Ju. Seloskis, A.P. Dzhjuve, *Issl. v oblasti osazhdenija metallov*, 51 (1985).
- [71] H.K. Srivastava, P.K. Tisioo, *Bull Electrochem.*, 2 (3), 227 (1986).
- [72] G.A. Di-Bari, *Metal Finish (Chast' I)*, 84 (7), 23 (1986); *Metal Finish (Chast' II)*, 84 (8), 23 (1986).
- [73] N.I. Golego, L.A. Gorbachevskaja, Ju.M. Koval'chuk, *Poroshkovaja metallurgija*, 11, 5 (1975).
- [74] A.s. 1097718 (SSSR), *MKI S 25D 15/a* (1984).
- [75] D.C. Lashonere, *70th AES Annu. Techn. Conf. Proc. (Winter Bolk. Fla, 1983)*, A 2/I-A 2/30.
- [76] A. Knodler i dr., *Metallober-flache*, 38 (11), 495 (1984).
- [77] R. Kashyap i dr., *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1), 23 (1985).
- [78] M. Oufady, E. Clussaing, Vu Quang K., *7 Galvanotech. Symp. (Budapest, 1985)*, r. 214.
- [79] I.S. Hadjey, *7 Galvanotechn. Symp. (Budapest, 1985)*, r. 338.
- [80] T.N. Luneva, Ju.M. Dvorjanchikov, *Cv. metallurgija*, 7, 84 (1985).
- [81] Vu Quang K. i dr., *Metal Finish.*, 83 (10), 25 (1985).
- [82] V.V. Gurilev, O.V. Moiseeva, *Osazhdenie splava Cu-Ni iz pirofosfatnogo jelektrolita s vvedeniem dopolnitel'nogo liganda*, *Ruk. dep. v ONIIGJeHim, g. Cherkassy*, 11.04.86, №471-HII (Vladim. polit. in-t, 1986).
- [83] Zajavka 60-125592 Japonii. Kolli Takasi. Jelektroosazhdenie splava Ni-W (1985).
- [84] V.N. Vorypaev, A.E. Gavrikova, I.A. Vinogradov, *Prikladnaja jelektrohimiya, Teorija, tehnol. i zashhit. sv-va gal'vanich. pokrytij* (Kazan', 1985).
- [85] A.Ja. Sychev i dr., *Voprosy himii i him. tehnologii*, 59 (1986).
- [86] S.S. Rachinskene, D.K. Ramanauskene, *Tr. AN Lit. SSR, B.*, 146 (1), 16 (1985).
- [87] E.V. Kuznecova, G.A. Sadakov, *Jelektroosazhdenie splavov Ni-Si, Co-Si, Cu-Si. Gal'vanoplastika v promyshlennosti* (Moskva, 1985).
- [88] T.N. Hoperija, *Himicheskoe nikelirovanie nemetallicheskih materialov* (Metallurgija, Moskva, 1982).
- [89] P. Rakik, V.N. Vuskanovich, K.N. Popov, *Glasnik Hem. drugit.*, 41 (1-2), 55 (1976).

[90] G.O. Sirenko, O.V. Shijchuk, *Kompozicijni polimerni materiali*, 25 (1), 49 (2003).

H.O. Sirenko, M.B. Skladanyuk, L.M. Soltys

Metallization of Carbon Fibers by Double and Triple Copper Composition

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

The theoretical foundations of physics and chemistry and application technology of single- and double-layer coating based on $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$, Ni^0+P , Pb^0 on the surface of carbonated fibers have been reviewed. The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating have been investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established that copper content in copper – copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc methods.

Keywords: carbon fibers, polymer composites, nickel plating, copper plating, lead plating.