ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 544-550

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 544-550

УДК 621.762.3.(088.8)

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко[1], М.Б. Квич[1], В.І. Кириченко[2]

Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна

[1]Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
[2]Хмельницький національний університет, вул.Інститутська, 11, м.Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонових волокон міддю, яке здійснювалося в процесі металізації за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями. Встановлено, що вміст міді у покритті мідь-оксиди міді можна збільшити за рахунок двошарового покриття почергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.

Ключові слова: карбонове волокно, металізація, хімічне покривання, міднення.

Стаття поступила до редакції 19.03.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Вступ

Відомо [1], що металізовані високомодульні графітизовані волокна збільшують твердість і зносостійкість термопластів порівняно з неметалізованими волокнами. При цьому збільшується здатність полімерів до утворення регулярних структур, що уповільнює деструктивні процеси в полімерній матриці при терті та зношуванні. Показано [1] також, що термоокисні процеси в самих волокнах уповільнюються в ряду покривних металів: Al > Sn > Pb > Fe > Cu, тобто мідь найменше гальмує термоокисні процеси.

Цей ряд характерний і для зносостійкості термопластів і реактопластів, які містять металізовані графітизовані волокна. Але, разом з тим, відомо, що якраз мідні покриття збільшують теплофізичні властивості таких волокон, а наявність у волокнах розгалуженої поверхні може сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування суміжної пари [2-4]. Ефект відновлення та переносу міді спостерігається при терті металічних пар в гліцерині, перфторполіефірах, поліглікoлях, мінеральних оливах, воді, що дає майже беззносну пару [2,4].

Деструктивні процеси в таких матеріалах пов'язані з утворенням оксидів металів на поверхні та низькотемпературною карбідизацією при хімічному, електрохімічному або термічному покриванні карбонових волокон (КВ) металами та контакті з киснем і кисневими сполуками. Останній процес – карбидизації – у випадку мідного покривання утруднений. Можна очікувати, що КВ, які отримані за ХМА – технологією [5,6], будуть більше придатними окисним процесам при мідненні, ніж за звичайною. Проблема полягає в тому, що міднення діелектричних матеріалів, якими є карбонізовані при 1123-1873К волокна, на відміну від графітизованих при 2073-2673К волокон, додатково ускладнено антипіренами $Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2HPO_4$, що приводить в процесах відпалення до утворення поліфосфорних і поліборних кислот, поліфосфатів і поліборатів, B_2O_3, B_4C та аморфного піровуглецю [7], які присутні на поверхні як в процесі карбонізації і графітизації КВ, так і при наступних операціях модифікації та металізації готових карбонових волокон.

Мета роботи полягала у вивченні фазового складу поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією (ф) [8], модифікованою в [6], та цинковою технологією (Zn) [9] металізації карбонових волокон.

I. Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8 та текарм, отриманих за близькими технологіями, шляхом просочення гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ з подальшим відпаленням при 723±20К в CH_4 та при 1123±50К в CH_4. Отримані карбонізовані тканини піддавали порізки на шматки від 4×4 до 6×6см і подрібненню в дробарці МРП–1 з подовими ножами при 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117c^{-1}) протягом ~ 3,3хв. до насипної густини ~ 400-600кг/$м^3$. Карбонові волокна мали масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла або гама

– розподіл за довжинами в межах 20-1000мкм [10].

Рентґенограми волокон знімали на установці УРС–60 в хромовому нефільтрованому K_α – випромінюванні методом Дебая – Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3мм). Фазовий склад поверхневих шарів волокон досліджували шляхом рентґенографічної зйомки на дифрактометрі ДРОН–3, використовуючи Cu K_α – випромінювання.

Поверхні зразків карбонових волокон, закріплених в матриці ПТФЕ, досліджували на растровому електронному мікроскопі РЭМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30-50нм та збільшення від 20 до 26.000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією при зміні прискорюючої напруги та цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»- модуляції. Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином хромпіка і етиловим спиртом.

II. Результати та обговорення

Відома технологія [8] міднення графітизованих поверхонь шляхом відновлення іонів міді (II) з водних розчинів сірчанокислої міді формальдегідом CH_2O у присутності лугу - тартрату натрію - калію.

Недоліками відомого формальдегідного способу міднення графітових поверхонь є те, що цей процес складний, багатостадійний і довго протікає у часі (10-20год.). Міднення протікає лише на графітизованих волокнах з виділенням Cu^0. У більшості рецептів розчинів хімічного міднення вміст формальдегіду у кілька разів перевищує ту кількість, яка необхідна для реакції з міддю, що пов'язано з участю CH_2O в лужному середовищі в реакції Канніцаро та іншими процесами.

Але через пасивацію поверхні міді границя нарощування мідного покриття із свіжого розчину не перевищує 75-78% від маси графітизованого волокна. Процес вимагає травлення поверхні графітизованих волокон HNO_3, активації їх поверхні розчином $SnCl_2$ з концентрацією 37г/л у кислому середовищі (40мл/л конц. HCl) і сенсибілізації поверхні розчином $PdCl_2$ з концентрацією 0,05-0,1г/л у кислому середовищі (10мл/л конц. HCl). Кожна операція підготовки і міднення КВ вимагає багаторазової промивки водою і фільтрації.

При мідненні високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА – технологією, проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню КВ, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні окисно-відновні реакції утворення Cu_2O і CuO.

Рентґенограми карбонового волокна текарм, що знімали на установці УРС-60, показують на рентґено-аморфний характер об'єкта дослідження. А рентґенограми цього ж волокна, яке покрите міддю за відомою формальдегідною технологією [8], підтверджують, що на поверхні модифікованого карбонізованого високодисперсного волокна утворюються шари Cu^0 (hkl 111, 200, 220), Cu_2O (hkl 111, 220, 311, 222) та CuO (hkl 002, 200, 202, 113, 310, 222).

Відновлення пасивованих плівок хімічним і електрохімічним способом показало, що вони складаються у більшості з Cu_2O, товщина якої при міднінні за кілька хвилин досягає 10-30мкм, а при промиванні водою свіжоутвореного покриття міді шар Cu_2O зростає до 200-300мкм. З електронної мікрофотографії поверхні КВ текарм видно, що частинки шару $Cu^0 + Cu_2O + CuO$ утворюються в окремих точках поверхні волокна і виростають до розмірів від 16×16 до 24×40мкм з «ніжкою» 4-5мкм, якою закріплена частинка до волокна.

Таким чином, мідне покриття на карбонізованих волокнах неоднорідне, важко відтворюється за властивостями, має різну товщину. Процес міднення таких волокон вимагає інтенсивного перемішування суспензії, тобто міднення відбувається в об'ємі розчину, а виділений водень сорбується частинками волокна, внаслідок чого частина КВ спливає на поверхню розчину, що вимагає їх постійного повернення в об'єм. Інтенсивне перемішування призводить до сильної аерації кисню повітря у розчин. Це приводить до утворення Cu_2O внаслідок як відновлення міді, так і в наслідок окиснення поверхні міді на волокні за схемами реакцій:

$$2Cu^{2+} + 2Cu^0 + O_2 \rightarrow 2Cu_2O \quad (1)$$

$$2Cu^{+} + O_2 \rightarrow 2CuO \quad (2)$$

$$4Cu^0 + O_2 \rightarrow 2Cu_2O \quad (3)$$

На стадії фільтрації міднених КВ спостерігається сильний розігрів маси, що прискорює процес окиснення високоактивної поверхні міді до Cu_2O за схемою:

$$2Cu^0 + O \rightarrow Cu_2O \quad (4)$$

Для зменшення явища пасивації поверхні міднених волокон досліджено вплив на формальдегідну технологію таких факторів:

1) на стадії міднення – підтримання pH розчину на рівні 12,5±0,3; підтримання температури на рівні 293±5К; введення стабілізуючих добавок, наприклад діетилдитіокарбоната натрію, – 5-10мл; інтенсивне перемішування суспензії КВ у розчині міднення з барботуванням через розчин азоту;

2) на стадії фільтрації металізованих волокон – промивка волокон на фільтрі водним 5-7% розчином формаліну з NaOH (до pH = 11,5-12), потім водою і ацетоном; сталість розчину оцінювали за періодом індукції розкладу після введення 1мл розчину $PdCl_2$ (1г/л) в 50мл розчину міднення при 298К

Виявлено, що на швидкість міднення найбільше впливає концентрація Cu^{2+} і добавок та лужність розчину. Сталість розчину міднення залежить від концентрації CH_2O і добавок. Концентрацію CH_2O можна зменшити до 15-20мл/л, при цьому сталість розчину зростає, а швидкість міднення КВ зменшується. Введення таких операцій у технологію міднення було покладено в модифіковану формальдегідну технологію (мф).

Електронна мікрофотографія поверхні волокна підтвердила, що за модифікованою формальдегідною технологією міднення досягнуто рівномірне покриття на КВ.

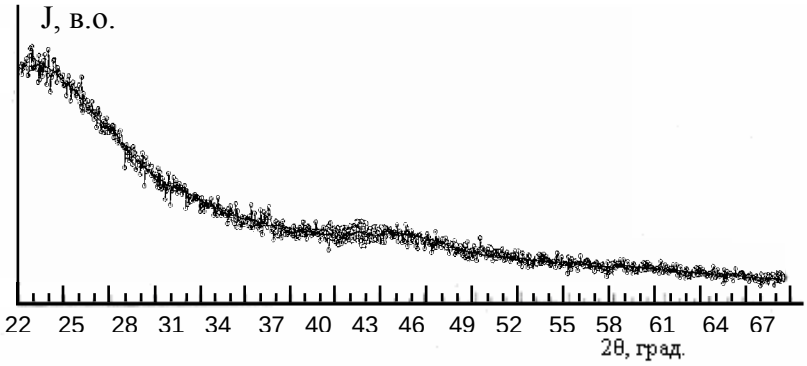


Рис. 1. Дифрактограма карбонового волокна текарм після 3,3хв. дроблення в МПР-1.

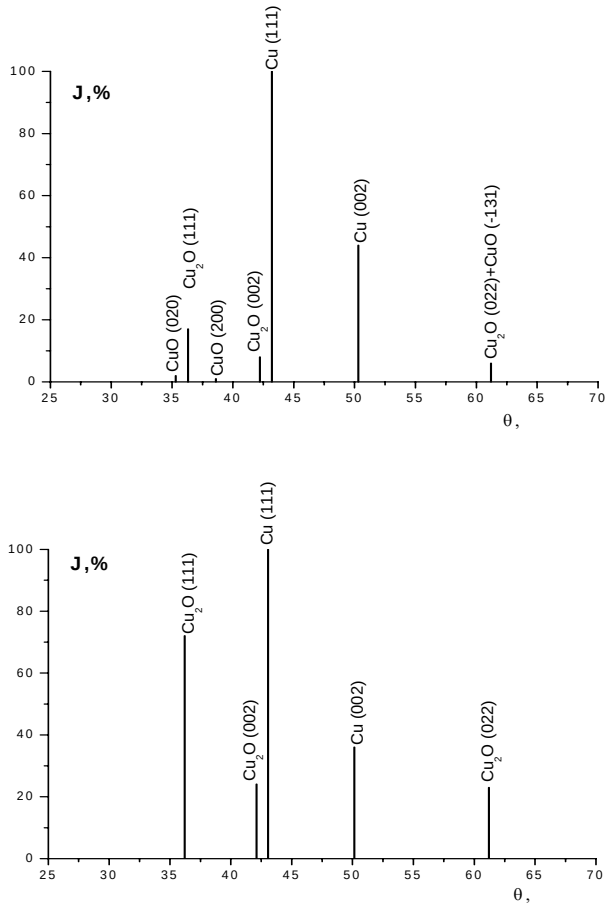


Рис. 2. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією.

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонового волокна текарм.

Як видно з рис.1 для непокритого карбонового волокна текарм спостерігається рентґеноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [11] для карбонового волокна УТМ-8. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3хв. дроблення в МРП-1 спостерігається невелика рентґенівська упорядкованість шарів з параметрами: d (002) = 0,386нм і L (002) = L_c = 0,614нм. При збільшенні часу дроблення в МРП-1 до 11хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малою. Як для карбонового волокна текарм, так і УТМ-8, судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що значний вміст аморфної фази карбону.

На рис.2 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрите одним (рис.2а) або двома (рис.2б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією.

Як видно з рис.2а, склад одношарового покриття на карбоновому 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 $2\theta_5$ = 43,174град.; J_6 = 44% для $2\theta_6$ = 50,259град., решта Cu_2O (J_2 = 17% для $2\theta_2$ = 36,287град.; J_4 = 8% для $2\theta_4$ = 42,230град.; J_7 = 4% для $2\theta_7$ = 61,186град.); CuO (J_1 = 2% для $2\theta_1$ = 35,302град.; J_3 = 1% для $2\theta_3$ = 38,646град.; J_7 = 2% для $2\theta_7$ = 61,186град.). Сталі ґратки фази Cu^0 становлять: a, b, c = 0,36271(3)нм; γ = 90град.; фази Cu_2O: a, b, c = 0,42803(10)нм; γ = 90град.; фази CuO: a = 0,46840(0)нм; b = 0,51290(0)нм; c = 0,34250(0)нм; γ = 99,5град. (табл.1).

Як видно з рис.2б, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до CuO, але вміст Cu_2O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у ~ 4,24 рази, (002) ~ у 3 рази та (022) ~ 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 $2\theta_3$ = 43,056град.; J_4 = 36% для $2\theta_4$ = 50,150град.) та Cu_2O (J_1 = 72% для $2\theta_1$ = 36,206рад.; J_2 = 24% для $2\theta_2$ = 42,100град.; J_5 = 23% для $2\theta_5$ = 61,193град.). Сталі ґратки фази Cu^0: a, b, c = 0,36352(2)нм; γ = 90град.; фази Cu_2O: a, b, c = 0,42832(21)нм; γ = 90град. (табл.1).

Таблиця 1

Залежність параметрів ґратки від технології металізації карбонізованого волокна

Технологія	Тип КВ	Сталі ґратки, нм							
		Cu^0				Cu_2O			
		нм			град.	нм			град.
		a	**b**	**c**	**γ**	**a**	**b**	**c**	**γ**
КВ+Cu^0(мф)	УТМ-8	0,36271	0,36271	0,36271	90	0,42803 0,46840*	0,42803 0,51290*	0,42803 0,34250*	90 99,5*
КВ+Cu^0(мф)+Cu^0(мф)	УТМ-8	0,36352	0,36352	0,36352	90	0,42832	0,42832	0,42832	90
КВ+Cu^0(Zn) з об'єму	-	0,36189	0,36189	0,36189	90	0,42729	0,42729	0,42729	90
КВ+Cu^0(Zn)	УТМ-8	0,36244	0,36244	0,36244	90	0,42762	0,42762	0,42762	90
КВ+Cu^0(Zn)+Cu^0(Zn)	УТМ-8	0,36253	0,36253	0,36253	90	0,42808	0,42808	0,42808	90
КВ+Cu^0(Zn)+Cu^0(Zn)+Cu^0(Zn)	УТМ-8	0,36263	0,36263	0,36263	90	0,42857	0,42857	0,42857	90
КВ+Cu^0(мф)+ Cu^0(Zn)	УТМ-8	0,36154	0,36154	0,36154	90	0,42694	0,42694	0,42694	90
КВ+Cu^0(Zn)+Cu^0(мф)	УТМ-8	0,36303	0,36303	0,36303	90	0,42985	0,43025	0,43025	90
КВ+Cu^0(Zn)+ Cu^0(Zn)+Cu^0(мф)	УТМ-8	0,36292	0,36292	0,36292	90	0,43025	0,42985	0,42985	90
КВ+Cu^0(Zn)+ Cu^0(Zn)+Cu^0(мф)	Текарм	0,36273	0,36273	0,36273	90	0,42859	0,42859	0,42859	90
КВ+ Cu^0(Zn)+ ДЕДТК-натрію	Текарм					0,42865	0,42865	0,42865	90

* CuO

Дослідами знайдено, що практично всі перераховані недоліки формальдегідної технології [8] можуть бути усунені, якщо відновлення іонів міді проводити цинковим порошком у сірчанокислому розчині. Ефект досягається за рахунок відновлення Cu^0 цинком за контактно-хімічним твердофазним механізмом в об'ємі розчину на міжфазній поверхні газ-рідина-тверде тіло за рахунок швидкого виділення активного водню та інтенсивного барботуванням його через весь шар суспензії [9]. Схему хімічних рівнянь за цією технологією можна представити таким чином:

$$Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \quad (5)$$

$$Cu^{2+} + H_2 \rightarrow (CuH)^+ + H^+ \quad (6)$$

$$(CuH)^+ + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+ + H^+ \quad (7)$$

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^0 + Cu^{2+} \quad (8)$$

Рівняння (5) – (8) вказують на багатостадійність механізму міднення за цинковою технологією, що веде до зниження енергії активації процесу і, відповідно, до зниження оптимальної температури міднення.

Розроблена технологія [6,9,12,13] полягає в тому, що КВ обробляють у розчині, який містить 20-40г/л $CuSO_4$, 0,05-0,2г/л $ZnSO_4$, 18-35г/л H_2SO_4 (конц.), потім при перемішуванні КВ з розчином у співвідношенні 20г:1л при 293К періодично додають частками по 1-2г порошку Zn^0 на протязі 0,5-1год. до вмісту його у розчині 15-46г/л, після чого продовжують обробку КВ при 293К, суспензію мідненого КВ фільтрують, промивають на фільтрі водою до pH = 7, потім ацетоном і висушують на повітрі. За рахунок введення $ZnSO_4$ досягається пришвидшення осадження міді, що обумовлено електролітичним механізмом процесу: необхідність створення в розчині міднення окисно-відновленої напівпари Zn^0/Zn^{2+}, що досягається за рахунок створення мінімальної вихідної концентрації іонів Zn^{2+} перед введенням Zn^0.

Дослідження цинкової технології показало, що можна за один цикл досягнути привісок міді на волокні до 250% від маси КВ.

Розроблена цинкова технологія міднення дозволяє:

- не проводити попередню трудомістку підготовку поверхні КВ;
- спростити процес міднення, виключивши використання формаліну, багатостадійні операції підвищення змочуваності вуглецевої поверхні травлення, активації і сенсибілізації поверхні коштовними реактивими, багаточисленні промивки і сушки (формальдегідна технологія вимагає 10 стадій, цинкова - 3) та проводити процес на КВ з $T_к$ = 673-3273К;
- пришвидшити процес міднення КВ (формальдегідна технологія 3-8год., цинкова 1-2год.) та скоротити загальну тривалість процесу (формальдегідна технологія 10-20год., цинкова 2-3год.);
- зробити дешевшим процес за рахунок виключення коштовних реаґентів та багаторазового використання розчину міднення;
- підвищити хімічну і покривну однорідність покриття.

Дослідження поверхні КВ, підданого мідненню за цинковою технологією, методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром матеріалу.

Як видно із дифрактограми карбонового волокна УТМ-8 (рис.3), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) шарами за цинковою технологією міднення, фазовий склад є таким: Cu^0 (hkl 111, 002) + Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбивання для Cu^0.

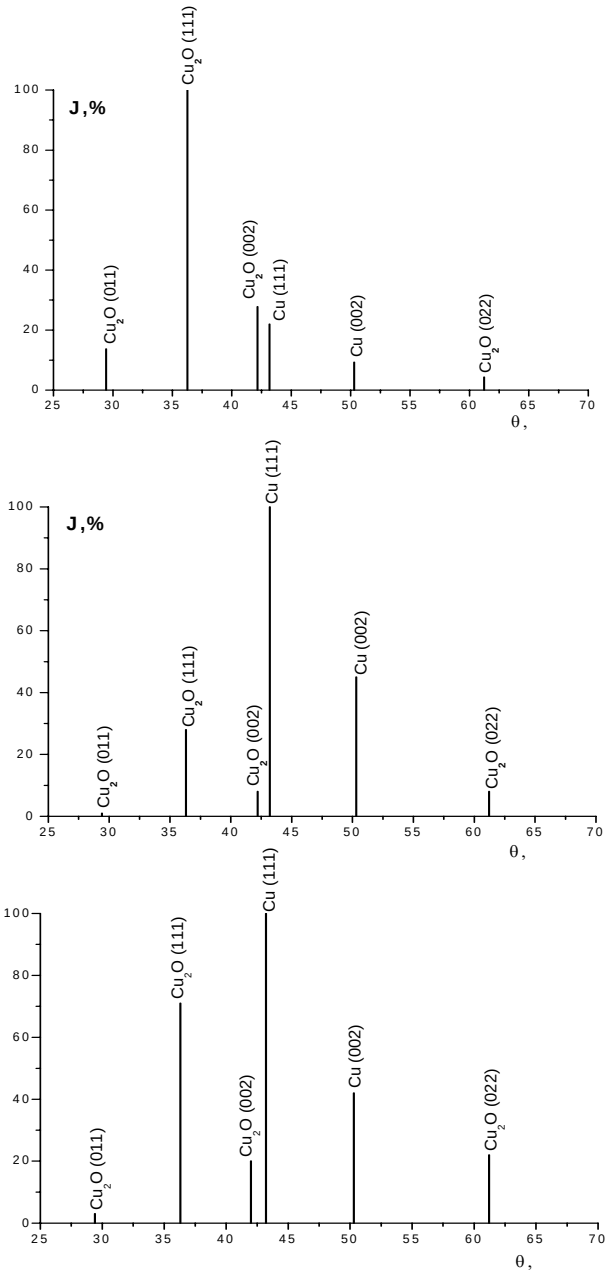


Рис. 3. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) шарами за цинковою технологією.

Так, для одношарового покриття на волокні УТМ-8 (рис.3а) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O (J_2 = 100% для $2\theta_2$ = 36,264град.; J_1 = 14% для $2\theta_1$ = 29,420град.; J_3 = 28% для $2\theta_3$ = 42,156град.; J_6 = 4% для $2\theta_6$ = 61,217град.), а для Cu^0 інтенсивність піків була менша (J_4 = 22% для $2\theta_4$ = 43,162град.; J_5 = 9% для $2\theta_5$ = 50,295град.). Сталі ґратки становили: для Cu_2O a, b, c = 0,42762(18)нм, γ = 90град.; для Cu^0 a, b, c = 0,36244(4)нм, γ = 90град. (табл.1).

При цьому, з об'єму розчина мідніння при покритті одним (першим) шаром КВ УТМ-8 за цинковою технологією методом фільтрації була видалена тверда фаза, склад якої містив Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та неіндентифіковане відбиття спекрту з J_2 = 3% для $2\theta_2$ = 30,625град. (рис.4). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 (J_5 = 100% для $2\theta_5$ = 43,265град.; J_6 = 45% для $2\theta_6$ = 50,389град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,36189(0)нм, γ = 90град. (табл.1). Менша інтенсивність піків відповідала Cu_2O (J_1 = 3% для $2\theta_1$ = 29,579град.; J_3 = 40% для $2\theta_3$ = 36,373град.; J_4 = 13% для $2\theta_4$ = 42,260град.; J_7 = 13% для $2\theta_7$ = 61,311град.) (рис.4) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,42729(10)нм, γ = 90град. (табл.1).

Для двошарового покриття на волокні УТМ-8 (рис.3б) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 (J_4 = 100% для $2\theta_4$ = 43,171град.; J_5 = 45% для $2\theta_5$ = 50,302град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,36253(4)нм, γ = 90град. (табл.1), а для Cu_2O інтенсивність піків була менша (J_1 = 1% для $2\theta_1$ = 29,417град.; J_2 = 28% для $2\theta_2$ = 36,262град.; J_3 = 8% для $2\theta_3$ = 42,154град.; J_7 = 8% для $2\theta_7$ = 61,219град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,42808(18)нм, γ = 90град. (табл.1).

Для тришарового покриття на волокні УТМ-8 (рис.3в) максимальна інтенсивність піків також відповідала Cu^0 (J_4 = 100% для $2\theta_4$ = 43,156град.; J_5 = 42% для $2\theta_5$ = 50,288град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,36263(5)нм, γ = 90град. (табл.1). Для Cu_2O інтенсивність піків була менша (J_1 = 3% для $2\theta_1$ = 29,423град.; J_2 = 71% для $2\theta_2$ = 36,266град.; J_3 = 20% для $2\theta_3$ = 42,148град.; J_6 = 22% для $2\theta_6$ = 61,216град.) (рис.3в) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,42857(8)нм, γ = 90град. (табл.1).

Таким чином, вміст фази Cu_2O максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією.

Спроба зменшити пасивацію поверхні мідненого волокна діелектриком Cu_2O за рахунок синтезу мідного комплексу діетилдитіокарбо-матової кислоти на волокні текарм (рис.5) дала такий результат: фазовий склад поверхні мідненого КВ складався виключно з Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 113) (рис.5), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O (J_6 = 100% для $2\theta_6$ = 36,261град.; J_7 = 35% при $2\theta_7$ = 42,129град.; J_8 = 26% при $2\theta_8$ = 61,226град.; J_9 = 19% для $2\theta_9$ = 73,372град.). Сталі ґратки фази Cu_2O становили: a, b, c = 0,42865(3)нм, γ = 90град. (табл.1). Неіндефіковані відбитки спектру в межах J_{1-5} = 4-16% відносилися до $2\theta_1$ = 23,945град.; $2\theta_2$ = 24,481град.; $2\theta_3$ = 27,858град.; $2\theta_4$ = 33,279град.; $2\theta_5$ = 35,548град. і з великою ймовірністю їх можна віднести до мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти.

Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна можна досягнути за рахунок двошарового покриття почергово за формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною технологіями. Рис.6 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

Як видно з рис.6а, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям за

формальдегідною (рис.2б) або цинковою (рис.3б) технологіями. Фази складалися з Cu_2O (hkl 011, 111,

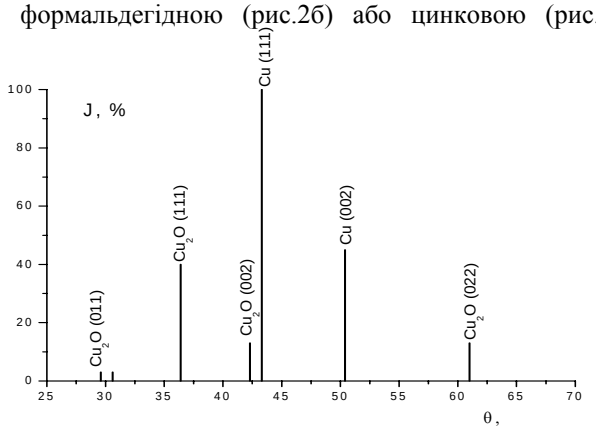


Рис. 4. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину мідніння при покритті одним (першим) шаром карбонового волокна за цинковою технологією.

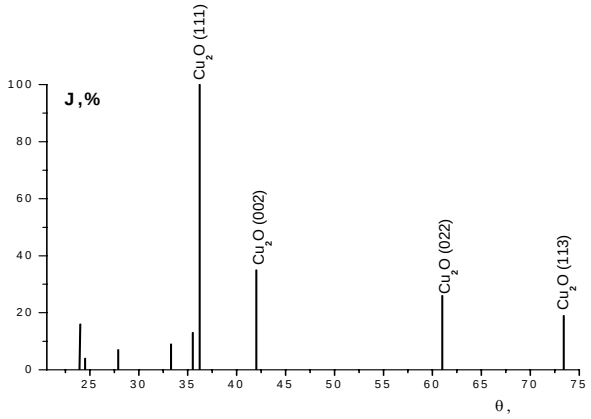
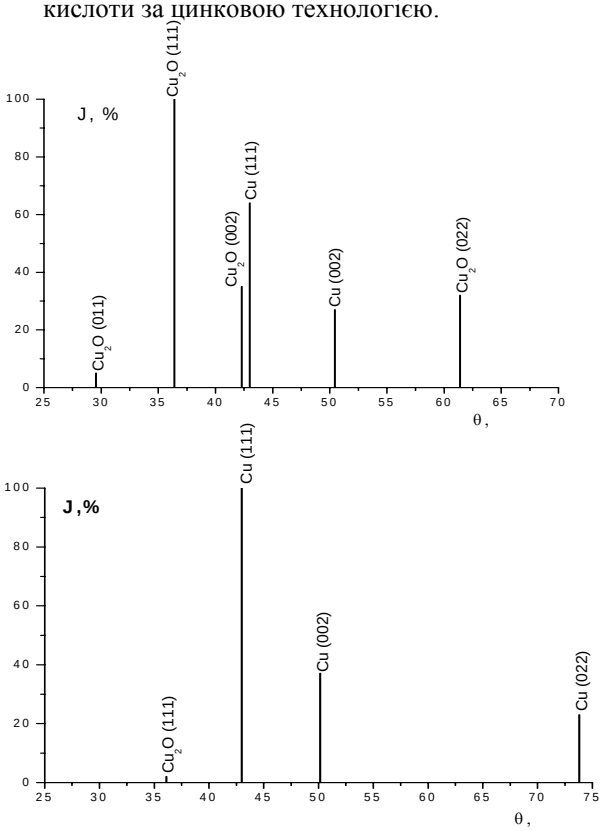


Рис. 5. Дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром за допомогою мідного комплексу діетилдитіокарбонатової кислоти за цинковою технологією.



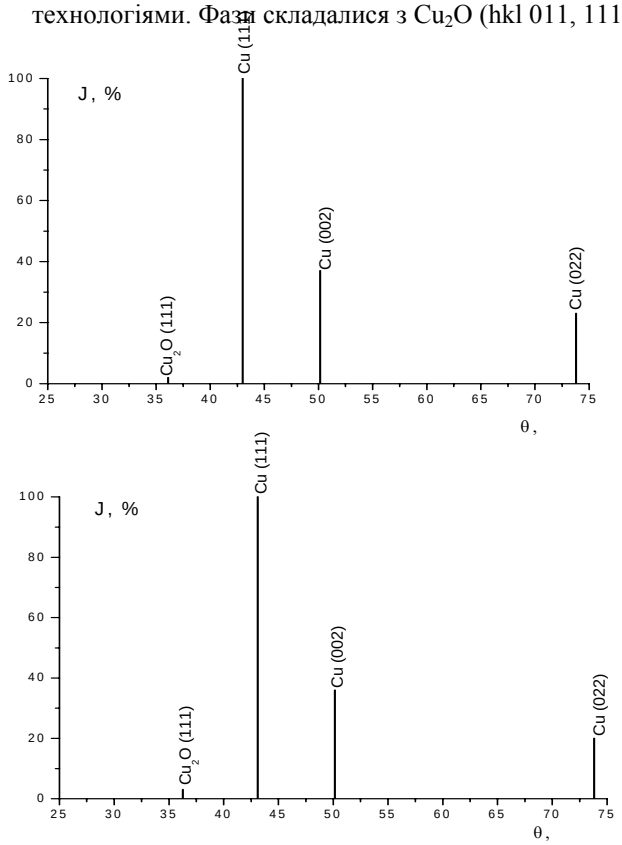


Рис. 6. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а,б,в) і текарм (г), покритого двома шарами: за формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) (а), за цинковою (перший шар) та формальдегідною (другий шар) (б) технологіями, і трьома шарами: за цинковою (перший і другий шар) та формальдегідною (третій шар) (в,г) технологіями.

002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O (J_1 = 5% для $2\theta_1$ = 29,554град.; J_2 = 100% для $2\theta_2$ = 36,408град.; J_3 = 35% для $2\theta_3$ = 42,298град.; J_6 = 32% для $2\theta_6$ = 61,370град.) (рис.6а) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,42694(3)нм, γ = 90град., а для Cu^0 інтенсивність піків була менша (J_4 = 64% для $2\theta_4$ = 43,310град.; J_5 = 27% для $2\theta_5$ = 50,440град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,36154(0)нм, γ = 90град. (табл.1).

Як видно з рис.6б, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворено за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технологіями, домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю (J_2 = 100% для $2\theta_2$ = 43,031град.; J_3 = 37% для $2\theta_3$ = 50,152град.; J_4 = 23% для $2\theta_4$ = 73,809град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,36303(16)нм, γ = 90град. (табл.1). На дифрактограмі рис.6б виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) (J_1 = 2% для $2\theta_1$ = 36,128град.) зі сталими ґратки: a, b, c = 0,43025(0)нм, γ = 90град. (табл.1).

Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами (перший і другий шар – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями), то вміст фази Cu^0 ще більше зростає

(рис. 6в), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис.6б. Таким чином, чергування покриття КВ міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O. Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох типах карбонових волокон УТМ-8 (рис.6а,б,в) і текарм (рис.6г), які відрізняються вихідними органічними волокнами і технологією термообробки. Тришарове покриття на карбоновому волокні текарм (перший і другий шари – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) складається (рис.6г) майже з однієї фази Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю піків J_2 = 100% для $2\theta_2$ = 43,110град.; J_3 = 36% для $2\theta_3$ = 50,297град.; J_4 = 20% для $2\theta_4$ = 73,809град. зі сталими ґратки: a, b, c = 0,36273(15)нм, γ = 90град. (табл.1); на дифрактограмі (рис.6г) спостерігається один пік малої інтенсивності, що віднесений до Cu_2O (hkl 111): J_1 = 3% для $2\theta_1$ = 36,273град. (сталі ґратки: a, b, c = 0,42859(0)нм, γ = 90град.).

Висновки

Вміст міді Cu^0 у покритті Cu^0 - Cu_2O можна збільшити за рахунок двошарового покриття почергово цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної і теоретичної хімії;
Квич М.Б. – аспірантка кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Кириченко В.І. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії.

[1] А.И. Бурга, В.А. Дубкова, А.В. Кобета. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, **1**, Ярославль, сс. 45-49 (1991).
[2] Д.Н. Гаркунов. *Триботехника*. Машиностроение, М. сс. 267-319 (1985).
[3] А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов. Избирательный перенос // *Трение, изнашивание и смазка*. Справочник, Кн.2 / Под ред. И.В. Крагельського, В.В. Алисина. Машиностроение, М. сс.23-48 (1979).
[4] *Повышение износостойкости на основе избирательного переноса* / Под ред. Д.Н. Гаркунова. Машиностроение, М. 215с. (1977).
[5] А.с. №1736171 (СССР). *Способ получения антифрикционной композиции «флубон»* / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 від 3.10.89. Опуб. 22.01.92.
[6] Г.О. Сіренко. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, К.431с. (1997).
[7] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(2), сс. 274-288 (2006).
[8] М. Шалкаускас, А. Вашкалис. *Химическая метализация пластмас*. Химия, Л. 144с. (1985).
[9] А.с. №1604862 (СССР). *Способ химического меднения углеродных материалов* / В.Н. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Заяв. №4465219 від 16.05.88. Опуб. 7.11.90.
[10] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні полімерні матеріали*, **25**(1), сс. 49-53 (2003).
[11] Г.А. Сирено, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*. Техніка, К. 246с. (1978).
[12] В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // *Вопросы химии и химической технологии*, (94), сс. 113-118 (1991).
[13] В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко. Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // *Тези допов. наук.-практ. конф. «Науково-місткі технології подвійного призначення»*, К. с. 76 (1994).

H.A. Sirenko[1], M.B. Kvych[1], V.I. Kyrychenko[2]

The Copper Reduction in Surface Layers of the Metallized Carbon Fibres

[1] 'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
[2]Hmelnytsky National University, 11, Instytutska Str., Hmelnytsky, 29016, Ukraine

The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating were 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 method.