

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, В.І. Кириченко², В.П. Свідерський²,
М.Б. Складанюк¹

Фізико-хімічні основи металізації вуглецевих волокон та явище вибіркового переносу міді в трибоконтакті полімерний композит – метал

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Хмельницький 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 по чергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.

Ключові слова: карбонове волокно, металізація, мідь.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, V.I. Kyrychenko², V.P. Svidersky²,
M.B. Skladanyuk¹

Physical and Chemical Basis of Metallization of Carbon Fibers and the Phenomenon of Selective Transfer of Copper in Tribocontact Polymer Composite – Metal

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

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 method.

Key words: carbon fiber, metallization, copper.

Стаття постуила до редакції 15.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

За [1] металізація високомодульних графітованих волокон збільшує здатність матриці-полімеру до утворення регулярних структур, що уповільнює деструктивні процеси в ній під час тертя та зношування, при цьому 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 та реактопластів, які містять металізовані графітовані волокна.

Відомо [2-4], що мідні покриття збільшують теплопровідність графітованих волокон, а наявність у волокнах розгалуженої поверхні може сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування суміжної пари [2-4, 20-38]. Явище переносу матеріалу на контртіло часто зустрічається під час тертя та зношування [6, 37]. Мідні покриття та явище вибіркового переносу міді в динамічному контакті метал – метал може стати надійним захистом від водневого зношування металічної складової пари тертя [2, 38, 39]. Режим вибіркового переносу під час тертя та зношування реалізується в парах

сталь – сталь, спиж – спиж, сталь – спиж, сталь – чавун тощо і забезпечується наявністю у мастильних рідинах (вода, вуглеводневі оливи, синтетичні рідини, наприклад, перфторполіетер) металополакуючих добавок, які містять Cu, Sn, Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Cu+Sn, Cu+Sn+Cr, Cu+MoS₂, Cr+Cu, Cr+Sn, Sn+MoS₂, Cu+Cr+MoS₂, Cr+MoS₂ тощо [3, 4].

Можна очікувати, що карбонові волокна (КВ), які отримані за ХМА-технологією [5, 6], будуть більше придатними до оксидних процесів при мідненні, ніж за звичайною технологією. Проблема полягає в тому, що міднення діелектричних поверхонь, якими є поверхні карбонізованих за 1123-1873 К волокон, на відміну від графітованих за 2073-2673 К волокон, додатково ускладнено антипіренами Na₂B₄O₇, (NH₄)₂HPO₄, що приводить у процесах відпалення до утворення поліфосфорних і поліборних кислот, поліфосфатів і поліборатів, B₂O₃, B₄C 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.

Фізико-хімія явища вибіркового переносу міді в контакті метал – полімерний композит практично є не вивченими.

Мета роботи полягала у вивченні фазового складу поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією (ф) [8], модифікованою в [6], та цинковою технологією (ц) [9] металізації карбонових волокон, у дослідженні зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонового волокна міддю в присутності PbS та детальному аналізі результатів [10, 11], у дослідженні явища вибіркового переносу міді під час тертя та зношування пари карбопластик – метал у різних мастильних середовищах та різної форми міді та мідних сполук.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8, отриманих шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами (NH₄)₂HPO₄ і Na₂B₄O₇·10H₂O з подальшим відпаленням за 723±20 К в CH₄ та за 1123±50 К в CH₄. Отриману карбонізовану тканину піддали порізки 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 ~3,3 хв. до насипної густини ~400-600 кг/м³. Карбонові волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла або гама-розподіл за довжинами в межах 20-1200 мкм [12].

2. X-проміневі дифрактограми волокон знімали на установці УРС-60 у хромовому нефільтрованому К_α-випромінюванні методом

Дебая-Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3 мм). Фазовий склад поверхневих шарів мідного покриття карбонових волокон досліджували шляхом X-проміневої зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи Cu К_α-випромінювання.

3. Поверхні зразків карбонових волокон, закріплені у матриці ПТФЕ, досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30-50 нм 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. Пошук технології міднення карбонізованих вуглецевих волокон

2.1. Розробка модифікованої формальдегідної технології. Відома формальдегідна технологія [8] хемічного міднення графітованих поверхонь шляхом відновлення йонів міді (II) з водних розчинів сірчаної кислоти міді формальдегідом CH₂O у присутності луку – тартрату натрію-калію. Недоліками відомого формальдегідного способу міднення графітованих поверхонь є те, що цей процес складний, багатостадійний і довго протікає у часі (10-20 год.). Міднення протікає лише на графітованих волокнах з виділенням Cu⁰. У більшості рецептів розчинів хемічного міднення вміст формальдегіду у кілька разів перевищує ту кількість, яка необхідна для хемічної реакції осадження міді, що пов'язано з участю CH₂O в лужному середовищі в реакції Канніцаро та іншими процесами.

Процес вимагає: травлення поверхні графітованих волокон концентрованою HNO₃ на протязі 5 хв.; активації їх поверхні розчином SnCl₂ з концентрацією 37 г/л у кислому середовищі (40 мл/л конц. HCl); сенсibiliзації поверхні розчином PdCl₂ з концентрацією 0,05-0,2 г/л у кислому середовищі (10 мл/л конц. HCl) за рН≈3. **Процес осадження міді на поверхню графітованих матеріалів** (графітованих волокон та частинки порошка графіту) відбувається за такою технологією: підготовлена (травлення, активація, сенсibiliзація) поверхня графітованого матеріалу оброблюється за 293 К у розчині, який містить (г/л): CuSO₄ – 15-50; NaK-тартрат – 140-200; NaOH – 150-220; Na₂CO₃ – 50-120; формалін – 15-50 [8]. Дослідження показали, що на товщину та якість мідного покриття значно впливають такі суттєві чинники (мінорантний ряд): ефективність попередньої підготовки графітової поверхні > час витримки вуглецевого матеріалу в розчині для металізації > концентрація CuSO₄ > концентрація формаліну.

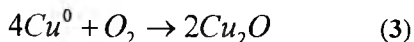
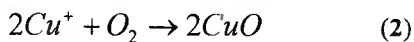
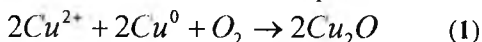
Кожна операція підготовки і міднення КВ вимагає багаторазової промивки водою і фільтрації. Але через пасивацію поверхні міді границя нарощування мідного покриття із свіжого розчину не перевищує 75-78% від маси графітованого волокна.

Під час міднення високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА-технологією [5, 6], проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що нанорозмірна металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню КВ, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні оксидаційні процеси утворення Cu_2O і CuO .

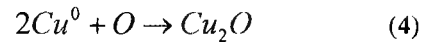
X-проміневі дифрактограми карбонового волокна текарм (близького за технологією отримання до УТМ-8), що знімали на установках УРС-60 та ДРОН-3, показують на наноаморфний характер об'єкта дослідження (Рис. 1, 2) А X-дифрактограми, які зняті на дифрактометрі ДРОН-3 цього ж волокна, яке покрите міддю за 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 хемічним і електрохемічним способом показало, що вони складаються у більшості з Cu_2O , товщина якої при міднінні за кілька хвилин досягає 10-30 мкм, а при промиванні водою свіжоутвореного покриття міді шар Cu_2O зростає до 200-300 мкм. 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 24×40 мкм з «ніжкою» 4-5 мкм, 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 внаслідок окиснення поверхні міді на волокні за схемами реакцій:



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



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

1) на стадії міднення – підтримання рН розчину на рівні $12,5 \pm 0,3$; підтримання температури на рівні 293 ± 5 К; введення стабілізуючих добавок, наприклад діетилдитіокарбоната натрію – 5-10 мл; 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 рН = 11,5-12), потім водою і ацетоном; сталість розчину оцінювали за періодом індукції розкладу після введення 1 мл розчину $PdCl_2$ (1 г/л) в 50 мл розчину міднення за 298 К.

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 15-20 мл/л, при цьому сталість розчину зростає, а швидкість міднення КВ зменшується. Введення таких операцій у технологію міднення було покладено в модифіковану формальдегідну технологію (мф) [45]. Електронна мікрофотографія поверхні волокна підтвердила, що за модифікованою формальдегідною технологією міднення досягнуто рівномірне покриття на КВ.

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонового волокна текарм. Як видно з рис. 1, для непокритого карбонового волокна текарм спостерігається наноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [13] для карбонового волокна УТМ-8. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається невелика рентгенівська 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. Як для карбонового волокна текарм, так і УТМ-8, судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що значний вміст аморфної фази карбону.

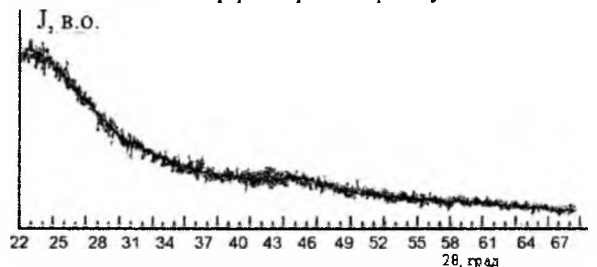


Рис. 1. Дифрактограма карбонового волокна текарм після 3,3 хв. дроблення в МРП-1.

На рис. 2 приведені рентенограми карбонізованого за 1123 К волокна УТМ-8 (а) та графітового за 2673 К волокна ТГН-2м (в). Як видно з

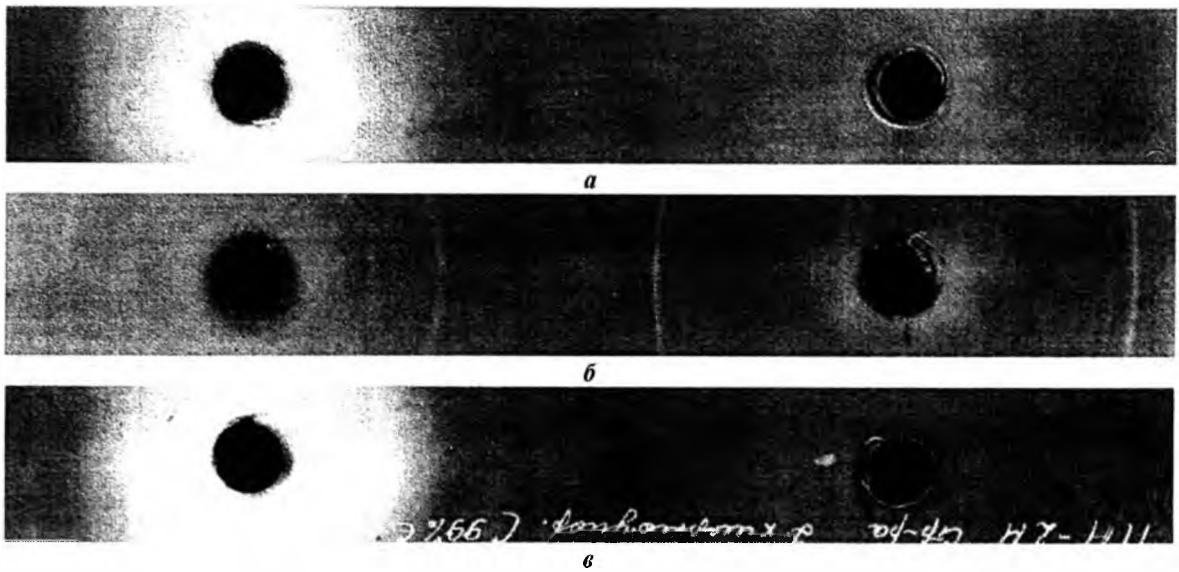


Рис. 2. Рентгенограми карбонізованого волокна УТМ-8 (а), волокна УТМ-8, яке покрите одним шаром міді за формальдегідною технольогією (ф) (б), графітованого волокна ТГН-2м (в).

рис. 2, для обох вихідних волокон виявляється аморфна структура

На рис. 3 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрите одним (рис. 3а) або двома (рис. 3б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технольогією (мф), а на рис. 2б – рентгенограма волокна УТМ-8, покритого одним шаром міді за відомою формальдегідною технольогією [8].

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

Як видно з рис. 3б, 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 $\sim 4,24$ 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 $2\theta_3 = 43,056\text{град.}$; $J_4 = 36\%$ для $2\theta_4 = 50,150\text{град.}$) та Cu_2O ($J_1 = 72\%$ для $2\theta_1 = 36,206\text{град.}$; $J_2 = 24\%$ для $2\theta_2 = 42,100\text{град.}$; $J_5 = 23\%$ для $2\theta_5 = 61,193\text{град.}$). Сталі ґратки фази Cu^0 : а, b, с = 0,36352(2)нм; $\gamma = 90\text{град.}$; фази Cu_2O : а, b, с = 0,42832(21)нм; $\gamma = 90\text{град.}$ (табл. 1).

У табл. 2 приведені результати фазової аналізи зразків карбонового волокна УТМ-8, яке покрите одним (табл. 2 (а)) або двома (табл. 2 (б)) шарами міді за модифікованою формальдегідною технольогією (мф). У табл. 2: 2θ – подвійний кут відбиття спектру; I – інтенсивність відбиття; d – розмір структурного елемента (експеримент); $d_{\text{розрах.}}$ – розмір структурного елемента (розрахований).

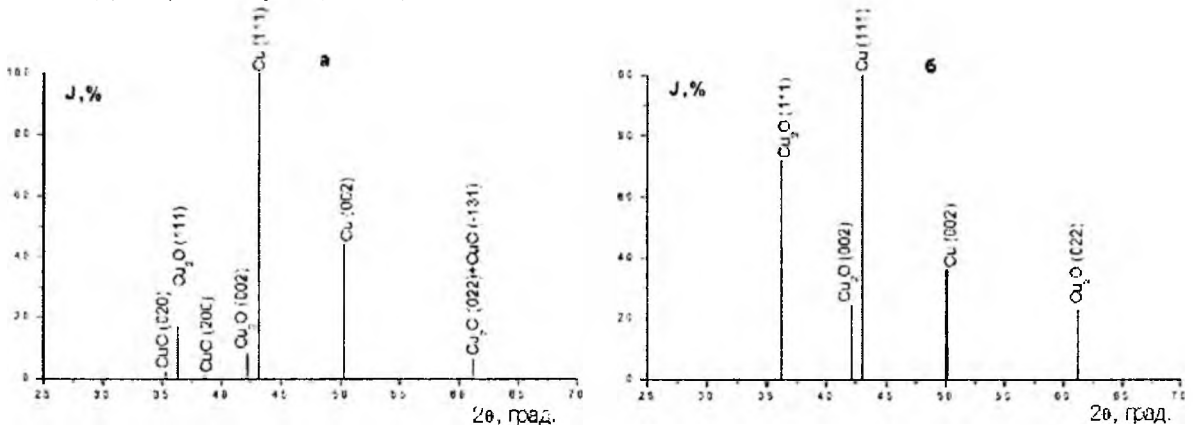


Рис. 3. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технольогією (мф).

Таблиця 1

Залежність параметрів ґратки від технології металізації карбонізованого волокна

Технологія	Тип КВ	Сталі ґратки, нм							
		Cu ⁰				Cu ₂ O			
		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	0,42803	0,42803	90
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 (ц) з об'єму	-	0,36189	0,36189	0,36189	90	0,42729	0,42729	0,42729	90
КВ+Cu ⁰ (ц)	УТМ-8	0,36244	0,36244	0,36244	90	0,42762	0,42762	0,42762	90
КВ+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (ц)	УТМ-8	0,36253	0,36253	0,36253	90	0,42808	0,42808	0,42808	90
КВ+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (ц)	УТМ-8	0,36263	0,36263	0,36263	90	0,42857	0,42857	0,42857	90
КВ+Cu ⁰ (мф)+Cu ⁰ (ц)	УТМ-8	0,36154	0,36154	0,36154	90	0,42694	0,42694	0,42694	90
КВ+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (мф)	УТМ-8	0,36303	0,36303	0,36303	90	0,42985	0,43025	0,43025	90
КВ+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (мф)	УТМ-8	0,36292	0,36292	0,36292	90	0,43025	0,42985	0,42985	90
КВ+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (ц)+Cu ⁰ (мф)	Текарм	0,36273	0,36273	0,36273	90	0,42859	0,42859	0,42859	90
КВ+Cu ⁰ (ц)+ДЕДТК-натрію	Текарм					0,42865	0,42865	0,42865	90

Таблиця 2

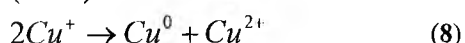
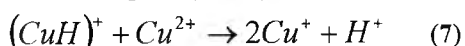
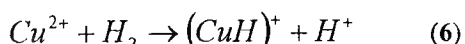
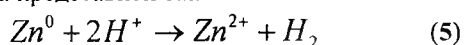
Результати фазової аналізи зразків карбонового волокна УТМ-8 (T_к = 1123 К), покритого міддю за модифікованою формальдегідною (мф) і цинковою (ц) технологіями, на дифрактометрі ДРОН-3.0

Експеримент			Розрахунок (фазовий склад)					
2θ, град.	I, %	d, нм	Cu ⁰			Cu ₂ O		
			I, %	d _{розра} , нм	hkl	I, %	d _{розра} , нм	hkl
а) одношарове покриття за формальдегідною технологією: I(мф)								
35,302	2	0,2540				[2	0,2543	020]*
36,287	17	0,2474				17	0,2471	111
38,646	1	0,2328				[1	0,2323	200]*
42,230	8	0,2138				6	0,2140	002
43,174	100	0,2094	100	0,2094	111			
50,259	44	0,1814	46	0,1814	002			
61,186	6	0,1513				4	0,1513	022
61,186	6	0,1513				[3	0,1509	131]*
б) двошарове покриття за формальдегідною технологією: I(мф)+II(мф)								
36,206	72	0,2479				72	0,2473	111
42,100	24	0,2144				25	0,2142	002
43,056	100	0,2099	100	0,2099	111			
50,150	36	0,1817	46	0,1818	002			
61,193	23	0,1513				18	0,1514	022
в) двошарове покриття: перший шар – за формальдегідною, другий шар – за цинковою технологіями: I(мф)+II(ц)								
29,554	5	0,3020				8	0,3019	011
36,408	100	0,2466				100	0,2465	111
42,298	35	0,2135				36	0,2135	002
43,310	64	0,2087	63	0,2087	111			
50,440	27	0,1808	29	0,1808	002			
61,370	32	0,1509				26	0,1509	022
г) одношарове покриття за цинковою технологією: I(ц)								
29,495	9	0,3025				8	0,3019	011
36,396	100	0,2468				100	0,2465	111
42,186	29							
43,120	6							
50,256	3							
61,196	18							
73,809	5							

г) двошарове покриття: перший шар – за цинковою, другий шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(мф)								
36,128	2	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,152	37	0,1817	46	0,1815	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			
д) двошарове покриття за цинковою технологією: I(ц)+II(ц)								
29,417	1	0,3034				2	0,3027	011
36,262	28	0,2475				28	0,2472	111
42,154	8	0,2142				10	0,2140	002
43,171	100	0,2094	100	0,2093	111			
50,302	45	0,1812	46	0,1813	002			
61,219	8	0,1513				7	0,1513	022
е) тришарове покриття: перший і другий шар – за цинковою, третій шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ц)+III(мф)								
36,128	2	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,152	37	0,1817	46	0,1815	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			
є) тришарове покриття за цинковою технологією: I(ц)+II(ц)+III(ц)								
29,423	3	0,3033				5	0,3030	011
36,266	71	0,2475				70	0,2474	111
42,148	20	0,2142				25	0,2143	002
43,156	100	0,2094	100	0,2094	111			
50,288	42	0,1813	46	0,1813	002			
61,216	22	0,1513				18	0,1515	022
ж) чотиришарове покриття: перший, другий і третій шари – за цинковою, четвертий шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(мф)								
36,128	1	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,302	47	0,1812	46	0,1813	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			

* CuO

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



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, 14, 15] полягає в тому, що КВ обробляють у розчині, який містить

20-40г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,05-0,2 г/л $ZnSO_4$, 18-35 мл/л H_2SO_4 (конц.), потім при перемішуванні КВ з розчином у співвідношенні 20 г:1 л за 293 К періодично додають частками по 1-2 г порошку Zn^0 на протязі 0,5-1 год. до вмісту його у розчині 15-46 г/л, після чого продовжують обробку КВ за 293К на протязі 0,5-1 год. перемішування, при цьому загальний час міднення складає 1-2 год. Суспензію мідненого КВ фільтрують, промивають на фільтрі водою до рН=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 йонів Zn^{2+} перед введенням Zn^0 . За цією технологією і рецептурою привісок міді на КВ складає 73,3-208 мас. %.

Дослідження цинкової технології показало, що можна за один цикл досягнути привісок міді на волокні (одношарове покриття) до 250% від маси КВ (за формальдегідною технологією – до 75%).

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 сенсibiliзації поверхні коштовними реактивними, багаточисленні промивки і сушки (формальдегідна технольоґія вимагає 10 стадій, цинкова – 3) та проводити процес на КВ з $T_k = 673-3273K$;

- пришвидшити процес міднення КВ (формальдегідна технольоґія 3-8 год., цинкова 1-2 год.) та скоротити загальну тривалість процесу (формальдегідна технольоґія 10-20 год., цинкова 2-3 год.);

- зробити дешевшим процес за рахунок виключення коштовних реагентів та багаторазового використання розчину міднення;

- підвищити хемічну і покривну однорідність покриття $[(Cu^0 + Cu_2O + CuO) - \text{за формальдегідною технольоґією}; (Cu^0 + Cu_2O) - \text{за цинковою технольоґією}]$.

Ефект за цинковою технольоґією досягається за рахунок:

- відновлення $Cu(II)$ цинком за контактнo-хемічним твердофазним механізмом;
- пришвидшення процесу осадження, застосовуючи $ZnSO_4$ для електролітичного механізму.

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

Як видно із дифрактограми карбонового волокна УТМ-8 (рис. 4), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) шарами за цинковою технольоґією 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 .

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

При цьому, з об'єму розчину міднення при покритті одним (першим) шаром КВ УТМ-8 за цинковою технольоґією методом фільтрації була видалена тверда фаза, склад якої містив $Cu^0 (hkl 111, 002)$, $Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022)$ та неідентифіковане відбиття спектру з $J_2 = 3\%$ для $2\theta_2 = 30,625\text{град.}$ (рис. 5). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 = 43,265\text{град.}$; $J_6 = 45\%$ для $2\theta_6 = 50,389\text{град.}$) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36189(0)\text{нм}$, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл. 1). Менша інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,579\text{град.}$; $J_3 = 40\%$ для

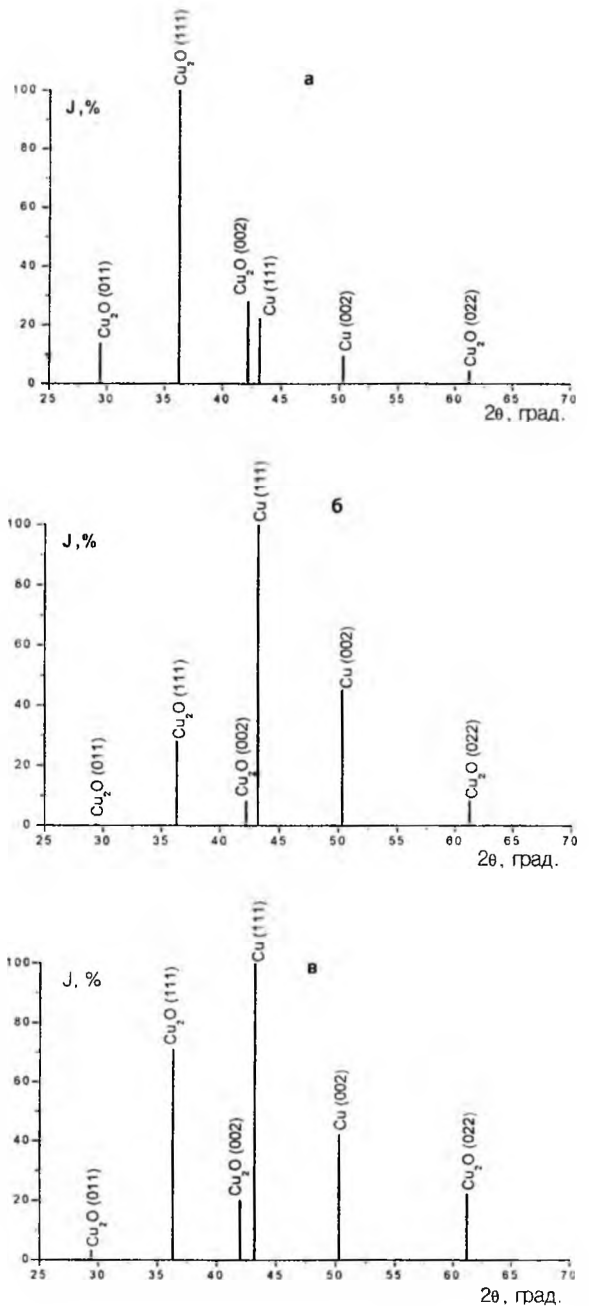


Рис. 4. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) шарами за цинковою технольоґією.

$2\theta_3 = 36,373\text{град.}$; $J_4 = 13\%$ для $2\theta_4 = 42,260\text{град.}$; $J_7 = 13\%$ для $2\theta_7 = 61,311\text{град.}$) (рис. 5) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42729(10)\text{нм}$, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл. 1).

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

Для тришарового покриття I(ц)+II(ц)+III(ц) на

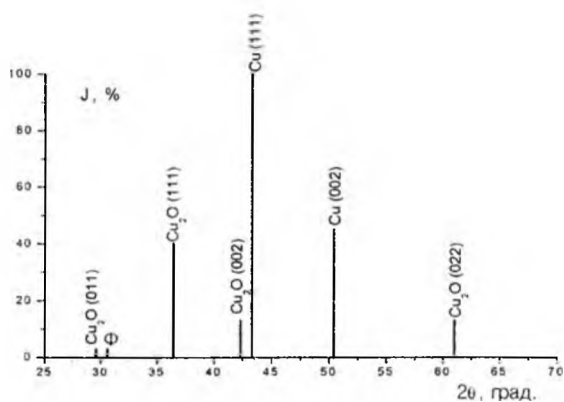
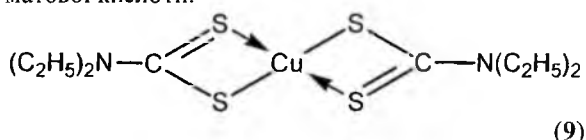


Рис. 5. Дифрактограма твердої фази, виділеної з об'єму розчину мідніння під час покриття одним (першим) шаром карбонового волокна за цинковою технологією.

волокні УТМ-8 (рис.4в) (табл. 2 (є)) 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. (табл. 1). 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.4в) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42857(8)$ нм, $\gamma = 90$ град. (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 мідного волокна діелектриком Cu_2O за рахунок синтезу мідного комплексу діетилдітіокарбонатної кислоти:



на волокні текарм (рис. 6) дала такий результат: фазовий склад поверхні мідного КВ складався виключно з Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 113) (рис. 6), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_6 = 100\%$ для $2\theta_6 = 36,261$ град.; $J_7 = 35\%$ при $2\theta_7 = 42,129$ град.; $J_8 = 26\%$ при $2\theta_8 = 61,226$ град.; $J_9 = 19\%$ для $2\theta_9 = 73,372$ град.). Сталі ґратки фази Cu_2O становили: а, б, с = $0,42865(3)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1). Неіндексовані відбитки спектру в межах $J_{1-5} = 4-16\%$ відносилися до $2\theta_1 = 23,945$ град.; $2\theta_2 = 24,481$ град.; $2\theta_3 = 27,858$ град.; $2\theta_4 = 33,279$ град.; $2\theta_5 = 35,548$ град. і з великою ймовірністю їх можна віднести до мідного комплексу діетилдітіокарбонатної кислоти.

2.3. Відновлення міді за двома технологіями покриття. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна можна досягнути за рахунок двошарового покриття по чергову за модифікованою формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною

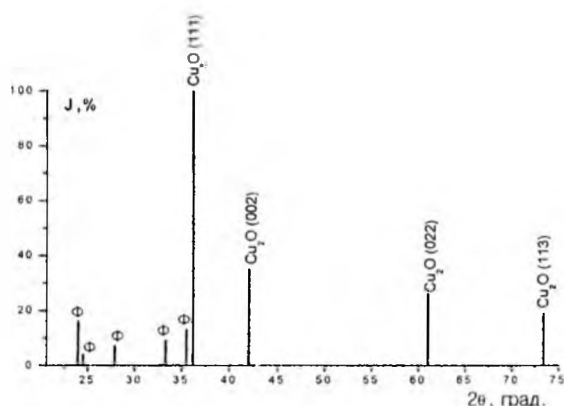


Рис. 6. Дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром за допомогою мідного комплексу діетилдітіокарбонатної кислоти за цинковою технологією.

технологіями. Рис. 7 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

Як видно з рис. 7а (табл. 2 (в)), для двошарового покриття І(мф)+ІІ(ц) 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.3б) (табл. 2 (б)) або цинковою (рис. 4б) (табл. 2 (д)) технологіями. Фази склалися 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. 7а) (табл. 2 (в)) 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. (табл. 1).

Як видно з рис. 7б (табл. 2 (г)), для двошарового покриття І(ц)+ІІ(мф) на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене 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 $2\theta_2 = 36,128$ 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. (табл. 1). На дифрактограмі рис. 7б 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. (табл. 1). Порівняння даних табл. 2 (в) та табл. 2 (г) явно підтверджує, що відновлення Cu^0 відбувається, якщо покриття волокна здійснюється у послідовності нанесення шарів: І(ц)+ІІ(мф).

Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами (перший і другий шар – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) І(ц)+ІІ(ц)+ІІІ(мф),

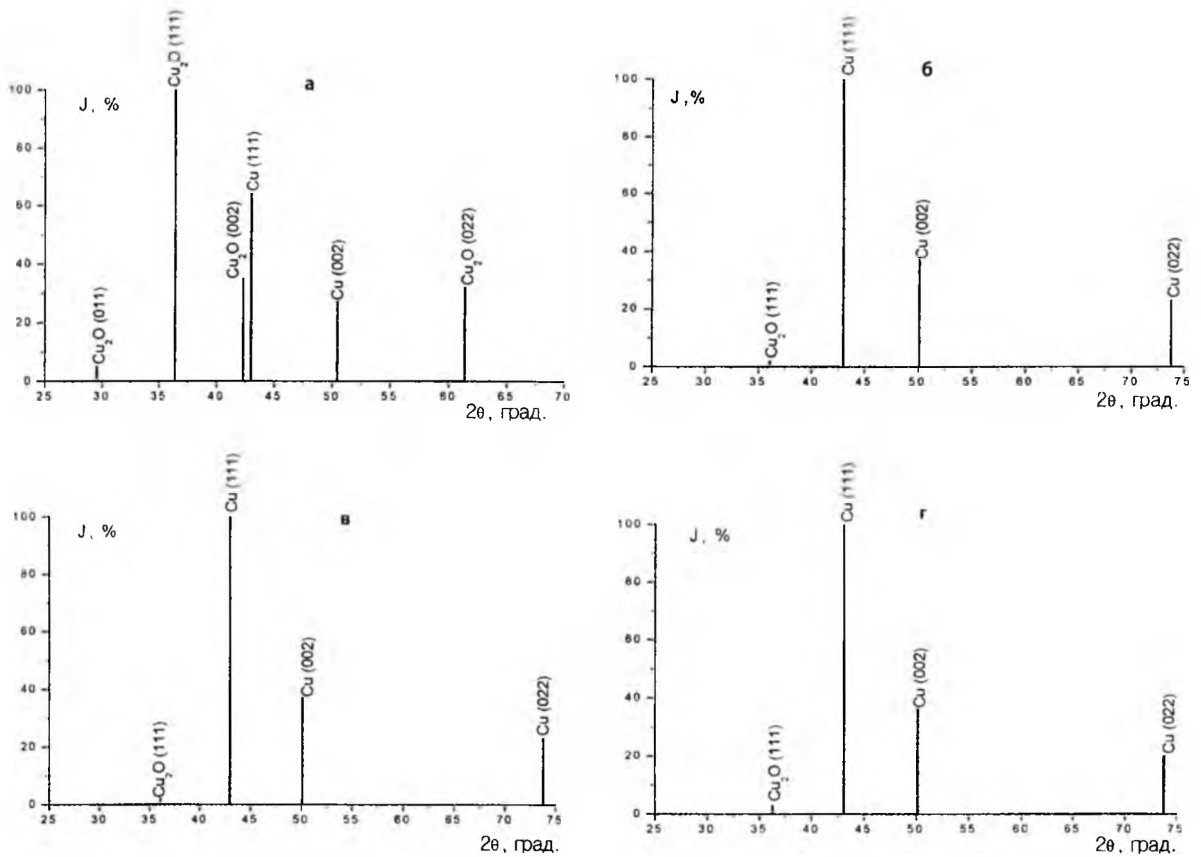


Рис. 7. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а, б, в) і текарм (г), покритого двома шарами: за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технольоґіями (а); за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технольоґіями (б); трьома шарами: за цинковою (перший і другий шари) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технольоґіями (в, г).

то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 7в) (табл. 2 (е)), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 7б (табл. 2 (г)): домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031\text{град.}$; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152\text{град.}$; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809\text{град.}$) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36292(16)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128\text{град.}$) зі сталими ґратки: а = 0,43025(0)нм, б, с = 0,42985(0)нм, $\gamma = 90\text{град.}$). Таким чином, чергування покриття КВ міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технольоґіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O : домінує фаза Cu^0 . Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох типах карбонових волокон УТМ-8 (рис. 7а, б, в) і текарм (рис. 7г), які відрізняються вихідними гідратцелюлозними органічними волокнами і технольоґією термообробки. Тришарове покриття на карбоновому волокні текарм (перший і другий шари – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технольоґіями) складається (рис. 7г) майже з однієї фази Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю піків $J_2 = 100\%$ для

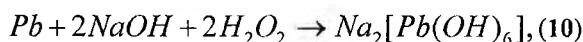
$2\theta_2 = 43,110\text{град.}$; $J_3 = 36\%$ для $2\theta_3 = 50,297\text{град.}$; $J_4 = 20\%$ для $2\theta_4 = 73,809\text{град.}$ зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36273(15)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл. 1); на дифрактограмі (рис. 7г) спостерігається один пік малої інтенсивності, що віднесений до Cu_2O (hkl 111): $J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 36,273\text{град.}$ (сталі ґратки: а, б, с = 0,42859(0)нм, $\gamma = 90\text{град.}$).

Якщо карбонове волокно покрито чотирма шарами I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(мф) (перші три шари – за цинковою технольоґією, четвертий шар – за модифікованою формальдегідною технольоґією), то практично Cu_2O повністю відновлюється: домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031\text{град.}$; $J_3 = 47\%$ для $2\theta_3 = 50,302\text{град.}$; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809\text{град.}$ та Cu_2O (hkl 111) із інтенсивністю $J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 36,128\text{град.}$ (табл. 2).

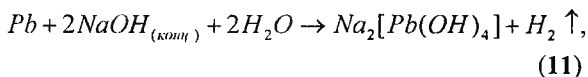
2.4. Модифікація мідного покриття на карбоновому волокні. Модифікацію мідного покриття на карбоновому волокні здійснювали шляхом мідніння волокна у присутності нанокристалічного PbS.

1. Пошук технольоґії отримання нанокристалічних частинок PbS здійснювали за [16-19], отримуючи гідроксиплюмбат натрію під час взаємодії Плюмбуму з лугами в присутності

сильних окисників:

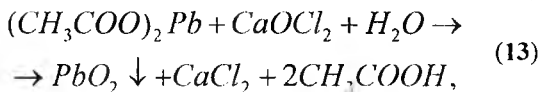
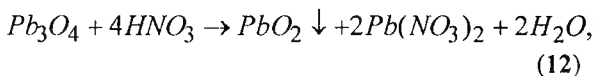


або гідроксиплюмбіт натрію під час взаємодії Пльомбуму з концентрованим розчином луґу:

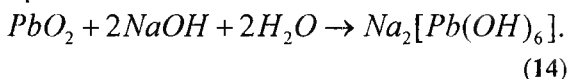


з яких, під час взаємодії з тіосечовиною, отримували PbS.

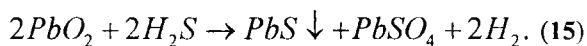
Іншим шляхом на першому етапі отримували PbO₂:



а на другому етапі отримували гідроксиплюмбат натрію:



Пошук відбувся і у безпосередньому отриманні PbS при взаємодії:

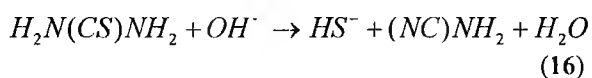


За цими технологіями нанокристалічного PbS одержати не вдалося.

2. Тому, синтез сульфідів металів Pb, Sn, Cu та інших халькогенідів, наприклад, селенідів, здійснювали за тіосечовинною технологією у лужному середовищі при додаванні до ацетату металу тіосечовини.

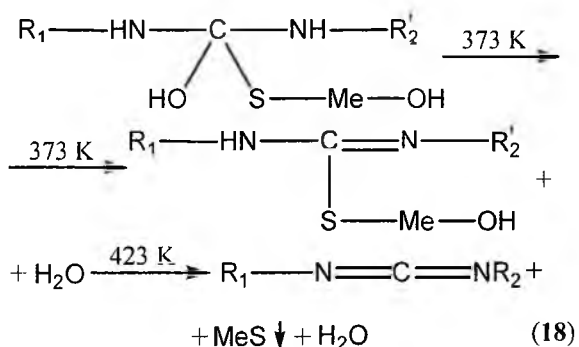
За цією технологією можливі такі процеси:

- розклад тіосечовини у лужному середовищі з утворенням йонів HS⁻ та сульфїду металу (MeS):

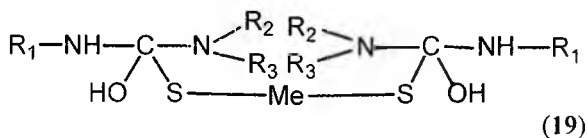


- утворення тіосечовинного (Th) комплексу Me_nThiOX₂ та його внутрішньосферний розклад з розривом зв'язку C=S і збереженням зв'язку S → Me;

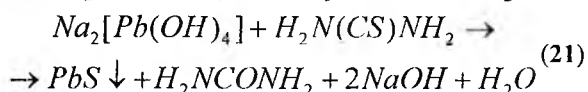
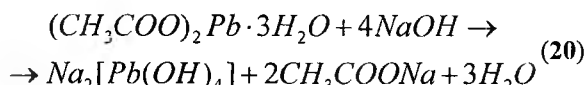
- з тіосечовини та двозаміщених тіосечовин металів під час нагрівання утворюються сульфїди металів:



- при цьому утворюються тризаміщені тіосечовини металів:



Наприклад, одержання нанокристалічного PbS:

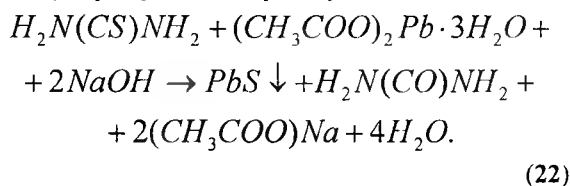


3. Технольоґічні процеси.

1. Одержання PbS. 75 г Pb(Ас)₂ змішували з 1 л води і під час перемішування вносили порціями 60 г NaOH у вигляді насиченого розчину (температура була не вище 308-313 К до тих пір, поки не отримали прозорий розчин тетрагідроплюмбату натрію Na₂[Pb(OH)₄]). У приготовлений розчин Na₂[Pb(OH)₄] вносили під час перемішування розчин 20 г тіосечовини у воді. Перемішуючи, нагрівали повільно до кипіння на протязі 1 години. Утворювався нанокристалічний осад PbS чорного кольору, крім того, на стінках посуду утворювався дзеркальний наліт PbS.

Вихід PbS становив 85-90% за співвідношенням ThiO : Pb²⁺ = 1,5 : 1.

Сумарне рівняння процесу:



2. Хемічне покриття KB пльомбум сульфїдом:

- хемічне травлення KB у розчині хромової суміші (90 г/л K₂Cr₂O₇ у 80%-вій H₂SO₄); 50 г KB у 600 мл суміші витримували на протязі 15 хв., а потім промивали водою;

- сенсїбілізація KB у розчині SnCl₂ (120 г/л SnCl₂ · 2H₂O в 0,7М розчині HCl); 50 г KB у 600 мл розчину витримували на протязі 5 хв., а потім промивали водою;

- активація KB у розчині тіосечовини (60 г/л); 50 г KB у 600 мл розчину витримували на протязі 20 хв.;

- покриття KB у ванні за технольоґією, яка описана у п. 1. У розчин Na₂[Pb(OH)₄] (38 г Pb(Ас)₂ + 30 г NaOH) занурювали 50 г KB, приготовленого попередньо у відповідности з вище наведеним, під час інтенсивного перемішування вносили приготовлений розчин тіосечовини (20-30 г) і нагрівали повільно до кипіння на протязі 1 год., потім залишали суспензію охолоджуватися і відфільтровували KB, промивали водою, сушили на повітрі. Прибавка маси становила ~26±1 г (52±2% до KB).

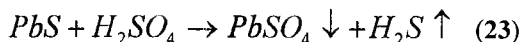
3. Хемічне покриття мідненого за цинковою технольоґією KB пльомбум сульфїдом здійснювали без попередньої підготовки поверхні мідненого

волокна за умови, коли покриття KB PbS здійснювали одразу ж після міднення; отримуючи двошарове покриття KB ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (I шар) + PbS (II шар). У цьому випадку технологія покриття міддю і потім PbS не мала ніяких особливостей у порівнянні з описаними методиками для окремих покриттів: Cu^0 (ц) та PbS.

4. Міднення за цинковою технологією KB, попередньо покритого PbS:

- KB покривали PbS за технологією п. 2;
- KB – PbS свіжоприготовлене (без сушки)

піддавали мідненню за цинковою технологією за умови, що міднення здійснювали негайно після покриття KB PbS, при цьому прагнули уникнути процесу взаємодії PbS з H_2SO_4 з виділенням $\text{H}_2\text{S}\uparrow$, який залежав від концентрації H_2SO_4 і температури:



З цієї метою використовували 1/2 кількості H_2SO_4 , що приписана технологією покриття KB PbS (п. 2), та підтримували тепловий режим розчину з температурою $T < 303 \text{ K}$, відповідно процес здійснювали повільно (у 2-4 рази довше за технологію п. 3).

5. Стабільні покриття утворюються на KB під час використання алюмінієвої пудри за такими складами:

- KB (20 г) + Al^0 -пудра (10 г);
- KB (20 г) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (ц) + Al^0 -пудра (10 г);
- KB (20 г) + Al^0 -пудра (10 г) + 15 г AlF_3 ;
- KB (20 г) + Al^0 -пудра (10 г) + PbS (20 г) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (15 г) тощо.

6. За реакціями (20)-(21) в об'ємі розчину та на поверхні карбонового волокна отримали нанокристалічні частинки PbS. Крім того, такі частинки добре осідали на омідненому карбоновому волокні, утворюючи щільне покриття, та на покритті PbS на волокні під час міднення утворювався щільний шар Cu^0 або $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$.

X-променевою аналізою отримали дифрактограми: карбонових волокон УТМ-8 (рис. 8а) і текарм (рис. 8б), покритих PbS; твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно (рис.9); карбонового волокна УТМ-8 (рис.10а) і текарм (рис. 10б), покритого двома шарами: PbS [перший шар (I)] + Cu [другий шар (II)] (за цинковою технологією); карбонового волокна текарм (рис.10в) і УТМ-8 (рис.10г), покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією) (рис. 10в); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II) (рис. 10г); твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu^0 за модифікованою формальдегідною технологією (рис. 11); карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu [перший шар (I)] за модифікованою формальдегідною + Cu [другий шар (II)] за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS [третій шар (III)] (рис. 12а);

Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (рис. 12б); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (рис. 12в); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) (рис. 12г).

На рис. 8а приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 8а, покриття має таку основну фазу PbS [hkl (у порядку зменшення інтенсивності піка) 002, 111, 022, 113, 024, 222, 224, 133, 004, 115] з інтенсивностями піків $J_i(\%) = 100; 81; 72; 42; 23; 21; 17; 13; 10; 9$ відповідно та подвійними кутами $2\theta_i(\text{град.}) = 29,993; 25,876; 42,935; 50,899; 70,864; 53,335; 78,866; 68,819; 62,434; 84,743$ відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta_i(\text{град.})=22,283$ ($J_i=3\%$); 24,689 ($J_i=3\%$); 34,038 ($J_i=3\%$) віднесено до комплексів тіосечовини з Pb [Pb (Ar)] та його оксидами PbO (Ar), $\text{PbO}_2(\text{Ar})$, що утворилися при розкладі $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59459(15) нм, $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

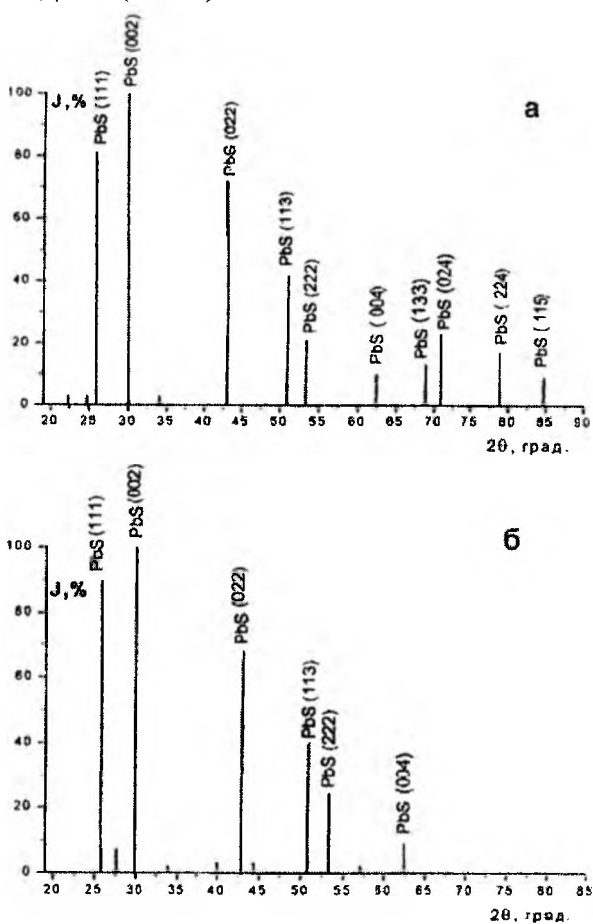


Рис. 8. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а) і текарм (б) покритого PbS.

На рис. 8б приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 8б, покриття має основну фазу PbS [hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004] з інтенсивностями піків $J_i(\%) = 100, 90, 68, 40, 24, 9$ відповідно та $2\theta_i(\text{град.}) = 29,878; 25,805; 42,868;$

50,817; 53,278; 62,379 відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру 2θ (град.)=27,676 ($J_i=7\%$); 33,856 (2%); 36,471 (1%); 39,972 (3%); 44,372 (3%); 57,035 (2%) град.

Параметри ґратки PbS: $a,b,c = 0,59656$ (27) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 8а і рис. 8б та даних табл. 3 приводить до висновків, що стан поверхонь карбонових волокон, що утворилися за відмінними технологіями впливають на стан як основної фази PbS, так і комплексів Pb (Ar) та PbO (Ar), PbO₂ (Ar). Для підтвердження цього висновку з об'єму робочого розчину покриття PbS на карбонове волокно була видалена тверда фаза,

дифрактограма якої показана на рис. 9. Як видно з рис. 9, фазовий склад її є лише PbS, неідентифіковані відбиття спектру відсутні, тобто в об'ємі відсутні комплекси Pb (Ar) та PbO(Ar), PbO₂ (Ar). Для фази PbS характерні рефлекси hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004, що відповідає дифрактограмі текарм + PbS (рис. 8б). Це дає підстави стверджувати, що невідмита поверхня УТМ-8 після продуктів взаємодії Карбону з CH₄, антипіренами сполук Р і В та продуктів розкладу органічного волокна за температури відпалу 723К створює іншу за властивостями поверхню при подальшому відпалі за 1123 К, що впливає на процеси осадження PbS та утворення комплексів.

Таблиця 3

Залежність параметрів сталих (ґраток) від технології металізації карбонізованого волокна в присутності PbS

Технологія*	Сталі ґратки					
	PbS		Cu ₂ O		Cu ⁰	
	нм	град.	нм	град.	нм	град.
	a, b, c	γ	a, b, c	γ	a, b, c	γ
УТМ-8 + PbS	0,59459	90				
Текарм + PbS	0,59656	90				
[КВ] + PbS (з об'єму)	0,59482	90				
УТМ-8 + PbS+Cu ⁰ (ц)	0,59524	90	0,42797	90		
Текарм + PbS+Cu ⁰ (ц)	0,59441	90	0,42767	90	0,36264	90
Текарм + PbS+Cu ⁰ (мф)	0,59504	90	0,42768	90		
УТМ-8 + Cu ⁰ (мф) + PbS	0,59240	90				
[КВ+ Cu ⁰ (мф)]+PbS (з об'єму)	0,59440	90	0,42751	90		
УТМ-8+Cu ⁰ (мф)+Cu ⁰ (мф)+PbS	0,59397	90			0,36248	90
УТМ-8+Cu ⁰ (ц)+ Cu ⁰ (ц)+ PbS	0,59382	90	0,42709	90	0,36238	90
УТМ-8+Cu ⁰ (мф)+ Cu ⁰ (ц)+ PbS	0,59364	90	0,42720	90	0,36256	90
УТМ-8+Cu ⁰ (ц)+ Cu ⁰ (мф)+ PbS	0,59457	90	0,42710	90	0,36281	90

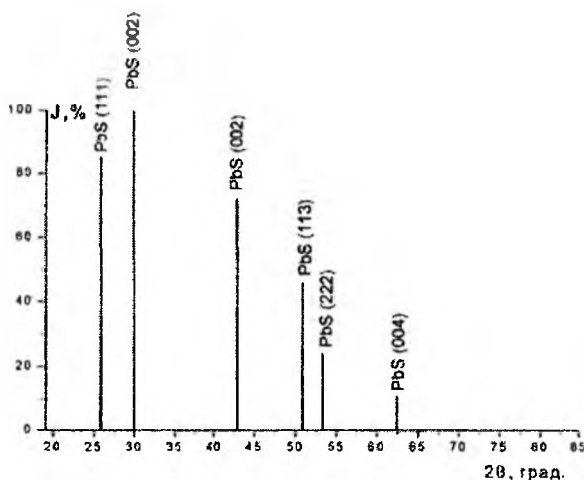


Рис. 9. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно.

Дифрактограма PbS з об'єму має піки з інтенсивністю $J_i(\%) = 100; 85; 72; 46; 24; 11$, які відповідають 2θ (град.)= 29,948; 25,835; 42,944; 50,854; 53,301; 62,434 відповідно (рис. 9). Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59482$ (30); $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

На рис. 10а приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого двома шарами: PbS(I) + Cu (за цинковою технологією) (II). Як видно з рис. 10а, покриття має дві основні фази: Cu₂O (hkl 111, 002, 022, 011, 113, 001, 222) з $J_i(\%) = 100; 33; 26; 21; 21; 12; 3$ відповідно для 2θ , (град.)= 36,294; 42,199; 61,270; 29,543; 73,394; 20,699; 77,242 відповідно; PbS (hkl 002, 022, 111, 113, 133, 024) з $J_i(\%) = 11; 10; 8; 7; 4; 3$ відповідно; 2θ , (град.)= 29,970; 42,959; 25,852; 50,833; 68,541; 70,874. Неідентифіковані відбиття спектру 2θ (град.)= 23,182 ($J_i= 7\%$); 24,463 (3%); 25,454 (5%); 26,589 (13%); 27,567 (11%); 32,245 (5%); 33,035 (7%); 34,014 (2%); 41,633 (5%); 43,635

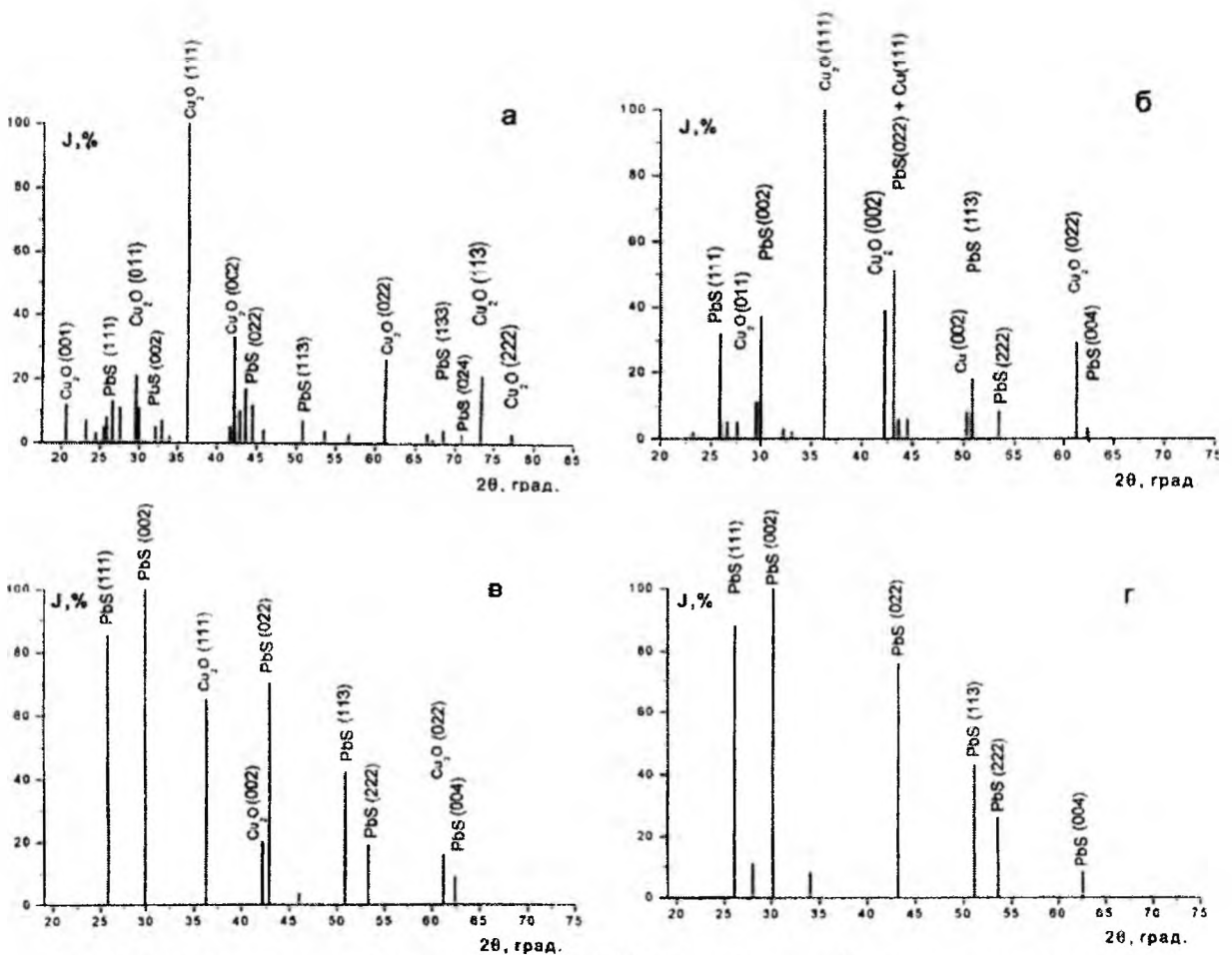


Рис. 10. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а, г) і текарм (б, в), покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за цинковою технольоґією) (а, б), PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технольоґією) (в); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технольоґією) + PbS (II) (г).

(17%); 44,538 (12%); 45,895 (4%); 53,626 (4%); 59,690 (3%); 66,539 (3%); 67,207 (1%). Параметри ґратки Cu_2O : $a, b, c = 0,42797$ (15) нм; $\gamma = 90^\circ$; PbS: $a, b, c = 0,59524$ (16) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

На рис. 10б приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (за цинковою технольоґією) (II). Як видно з рис. 10б, покриття має три основних фази: Cu^0 (hkl 111, 002) з $J_i(\%) = 51$; 8 відповідно для 2θ (град): 43,110; 50,318 відповідно; Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011) з $J_i(\%) = 100$; 39; 29; 11 відповідно для 2θ (град.) = 36,309; 42,204; 61,267; 29,527 відповідно; PbS (hkl 022, 002, 111, 113, 222, 004) з $J_i(\%) = 51$; 37; 32; 18; 8; 3 відповідно для 2θ (град.) = 43,110; 29,999; 25,879; 50,872; 53,408; 62,390 відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру 2θ (град.) = 23,226 ($J_i = 2\%$); 26,592 (5%); 27,577 (5%); 32,257 (3%); 33,096 (2%); 43,676 (6%); 44,501 (6%). Параметри ґратки Cu^0 : $a, b, c = 0,36264$ (18) нм; $\gamma = 90^\circ$; Cu_2O : $a, b, c = 0,42767$ (10) нм; $\gamma = 90^\circ$; PbS: $a, b, c = 0,59441$ (48) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 10а і рис. 10б показує, що зміна технольоґії отримання карбонового волокна (з технольоґії УТМ-8 на технольоґію текарм) привела до: появи піка, що віднесено до Cu^0 ; зменшення у ~ 2 рази числа неідентифікованих

піків (з 16 до 7) та їх інтенсивності з 1 – 17% [середня (ср.) 6,38 %] до 2 – 6% (ср. 4,14 %), що підтвердило значний вплив поверхневих сполук вихідного карбонового волокна і на процес оміднення за цинковою технольоґією його поверхні, покритої PbS, а також зникають піки Cu_2O $2\theta_i = 20,699$; 73,394; 77,242 град. та зменшується (у ~ 2 рази) інтенсивність піку $2\theta_i = 29,5$ град. і зростає (у $\sim 1,1-1,2$ рази) інтенсивність піків $2\theta_i = 61,27$ та 42,20 град., зростає інтенсивність піків PbS: $2\theta_i = 25,9$ град. (у ~ 4 рази); 30 град. (у $\sim 3,4$ рази); 43 град. (у $\sim 5, 1$ рази); 50,8 град. (у $\sim 2,6$ рази), при $J_i = 100\%$ для $2\theta_i = 36,3$ град., для обох волокон; зникають малоінтенсивні (3-4%) піки $2\theta_i = 68,541$ та 70,874 град. (для волокна УТМ-8) і з'являються малоінтенсивні (3-8%) піки 53,408 та 62,390 град. (для волюка текарм).

На рис. 10в приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого двома шарами PbS (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технольоґією) (II). Як видно з рис. 10в, покриття має дві основні фази: Cu_2O (hkl 111, 002, 022) з $J_i = 65$; 20; 16% відповідно для $2\theta_i = 36,276$; 42,169; 61,289 град. відповідно; PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i = 100, 85, 70, 42, 19, 9\%$ відповідно для $2\theta_i = 29,890$; 25,799; 42,915; 50,825;

53,283; 62,425 град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta=46,013$ град. ($J_i=4\%$). Параметри ґратки Cu_2O : $a,b,c=0,42768$ (19); $\gamma=90^\circ$; PbS: $a,b,c=0,59504$ (44); $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 10б і рис. 10г показує, що зміна технології міднення карбонового волокна текарм, покритого PbS (I), з цинкової (рис. 10б) на модифіковану формальдегідну (рис. 10в) приводить до: суттєвого зменшення неідентифікованих піків (з 7 до 1); шезання піків Cu^0 та піка $2\theta=29,5$ град.; Cu_2O ; зменшення інтенсивності піків Cu_2O : $2\theta=36,3$ град. ($y\sim 1,5$ рази), $42,2$ град. ($y\sim 2$ рази), $61,3$ град. ($y\sim 1,8$ рази), зростання інтенсивності піків PbS: $2\theta=25,8$ град. ($y\sim 2, 7$ рази); 30 град. ($y\sim 2,7$ рази); 43 град. ($y\sim 1,4$ рази); $50,9$ град. ($y\sim 2, 3$ рази); $53,3$ град. ($y\sim 2,4$ рази); $62,4$ град. ($y\sim 3$ рази), що свідчить про зменшення пасивації поверхні Cu_2O (II) та зростання товщини покриття PbS (I) і значного гальмування процесів утворення комплексів Pb(Ar) та ін.

На рис. 10г приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого двома шарами: Cu за модифікованою формальдегідною технологією PbS (I) та PbS (II). Як видно з рис. 10г, покриття має одну основну фазу PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i=100; 88; 76; 43; 26; 8\%$ відповідно для $2\theta_i=30,180; 26,080; 43,195; 51,102; 53,567; 62,627$ град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta=27,911$ ($J_i=11\%$); $34,059$ ($J_i=8\%$) град. Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59240$ (28) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 10в і рис. 10г показує, що зміна послідовності нанесення шарів на карбонові волокна з PbS (I) + Cu (модифікована формальдегідна технологія) (II) на Cu (мф) (I) + PbS (II) з одночасною зміною волокна з текарма на УТМ-8 приводить до зникнення піків Cu_2O , майже не змінним лишається число неідентифікованих піків (1 і 2 відповідно), незмінною лишається і інтенсивність піків PbS (окрім $2\theta_i=53,4$ град., інтенсивність якого зростає для УТМ-8 + Cu (мф) + PbS ($y\sim 1, 4$ рази)). З рис. 10г видно, що на поверхні волокна відбивається лише одна фаза PbS, тоді можна стверджувати, що покриття PbS (II шар) повністю екранує покриття Cu (I шар).

На рис. 11 приведена дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину під час процесу покриття PbS (II) карбонового волокна, що покрите Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I). Як видно з рис. 11, у твердій фазі присутні Cu_2O і PbS. Ідентифіковані відбиття спектру для Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011, 112) з $J_i(\%)=100; 34; 31; 5; 1$ відповідно для $2\theta_i=36,320; 42,211; 61,300; 29,457; 52,391$ град. відповідно. Параметри ґратки Cu_2O : $a,b,c=0,42751$ (27) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3). Ідентифіковані відбиття спектру для PbS (002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i=17, 14, 10, 6, 3, 2\%$ відповідно для $2\theta_i=29,965; 25,854; 42,968; 50,878; 53,349; 62,490$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59440$ (34) нм; $\gamma=90^\circ$.

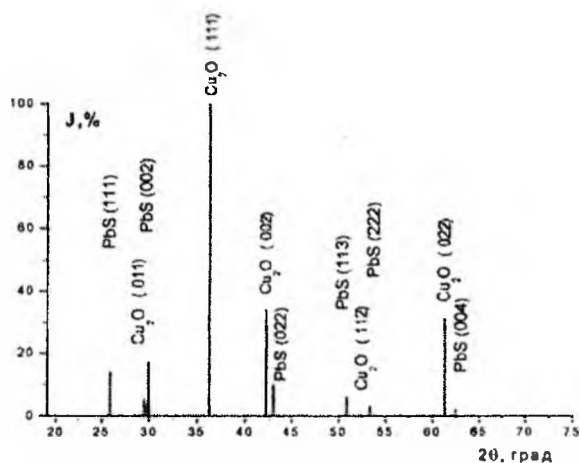


Рис. 11. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину мідніння при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu за модифікованою формальдегідною технологією.

Порівняння рис. 9 і рис. 11 показує, що в об'ємі розчину при нанесенні PbS присутні лише фаза PbS, а в об'ємі при нанесенні PbS (II) на карбонове волокно, що покрите Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I), присутні фази PbS і Cu_2O , при цьому інтенсивність всіх піків PbS зростає у 5,5-8 разів. Для обох технологій покриття (рис. 9 і 11) характерна відсутність неідентифікованого відбиття спектрів.

На рис. 12 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрито трьома шарами. На рис. 12а приведена дифрактограма волокна після нанесення Cu (мф) (I) + Cu (мф) (II) + PbS (III). Як видно з рис. 12а, покриття має такі фази Cu^0 , PbS і C (графіт). Остання має один пік (hkl 002) з $J_i=100\%$ для $2\theta_i=26,406$ град. з періодами ґратки: $a,b=0,24610$ (0) нм, $c=0,67010$ нм; $\gamma=120^\circ$. Можна допустити, що C (графіт) є відшаруванням фрагменту з карбонового волокна, яке осіло на його поверхню при інтенсивному подрібненні в МРП-1 при 7000 об./хв. і носить випадковий характер.

Фаза Cu^0 (002, 111) з $J_i=11\%$ для $2\theta_i=50,279$ град. та $J_i=10\%$ для $2\theta_i=43,021$ град. Параметри ґратки Cu^0 : $a,b,c=0,36248$ (18) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3). Фаза PbS (hkl 002, 222, 111, 022) з $J_i=38; 20; 16; 10\%$ відповідно для $2\theta_i=30,023; 53,593; 25,697; 43,021$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59397$ (21) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3). Неідентифіковані відбиття спектру достатньо високої інтенсивності: $2\theta_i=27,701$ град. ($J_i=39\%$); $34,036$ град. (54%); $40,138$ град. (18%); $43,681$ град. (21%); $44,468$ град. (14%); $47,880$ град. (7%).

При переході від модифікованої формальдегідної технології покриття перших двох шарів Cu (I) + Cu (II) у тришаровому покритті PbS (III), до цинкової технології на дифрактограмі спостерігаються (рис. 12б) такі фази: Cu^0 , Cu_2O і PbS.

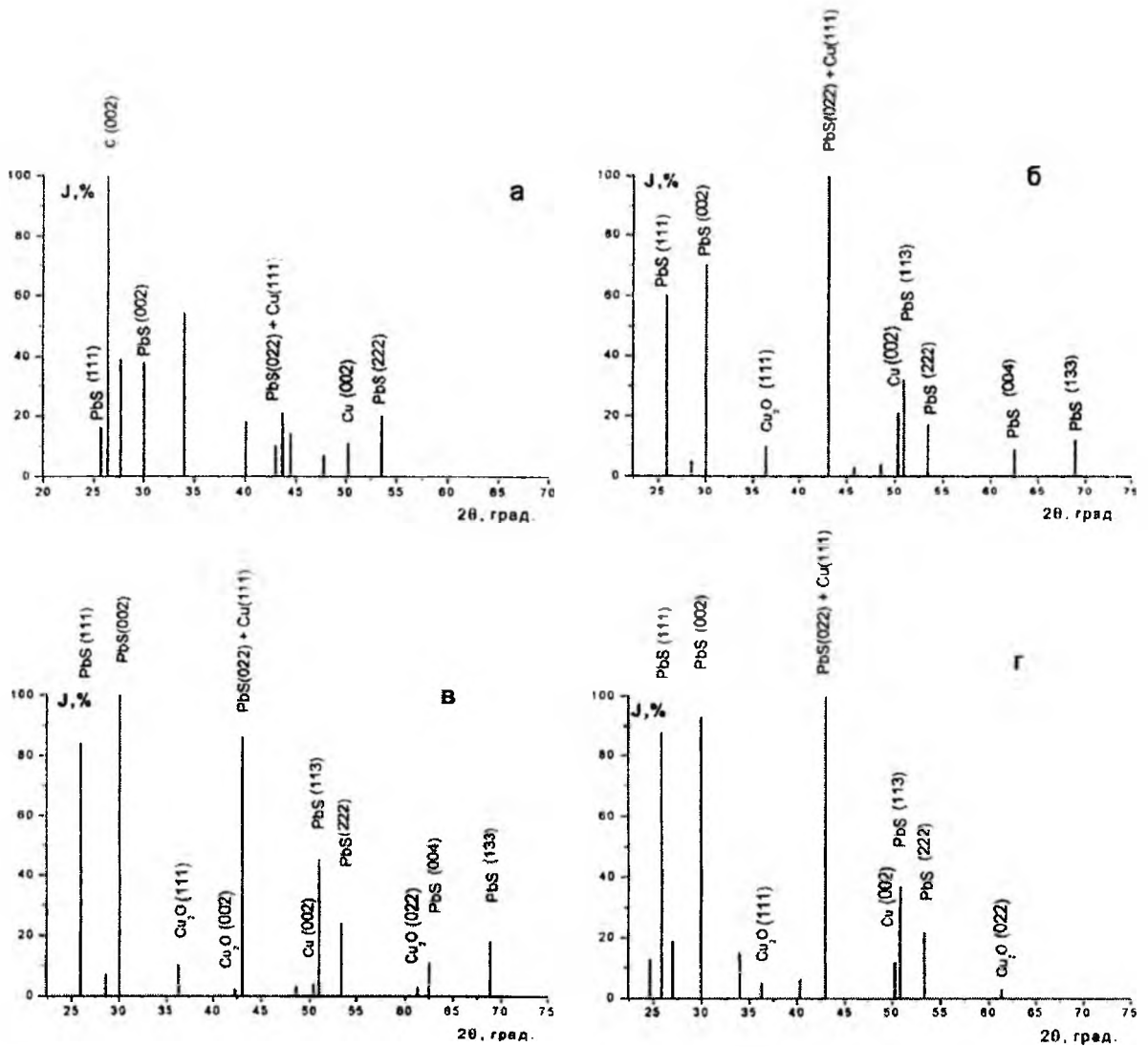


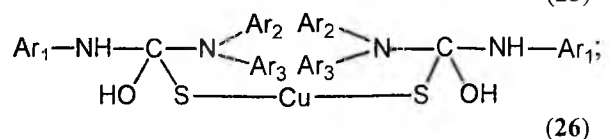
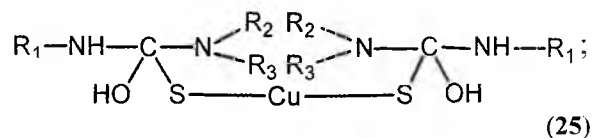
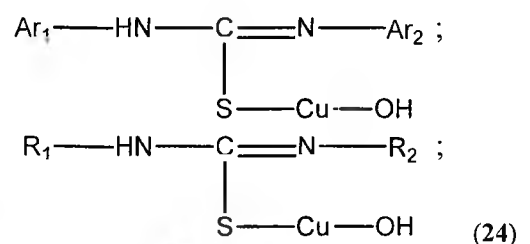
Рис. 12. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) (а); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (б); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (в); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологією + PbS (III).

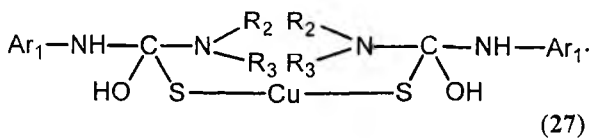
Фаза Cu^0 (hkl 111, 002) має $J_i=100$; 21 % відповідно для $2\theta_i=43,126$; $50,367$ град. відповідно. Параметри ґратки Cu^0 : $a,b,c=0,36238$ (23) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Фаза Cu_2O (hkl 111) має один пік з $J_i=10\%$ для $2\theta_i=36,405$ град. Параметри ґратки Cu_2O : $a,b,c=0,42709$ (0) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Фаза PbS (hkl 022, 002, 111, 113, 222, 133, 004) має $J_i=100$; 70; 60; 32; 17; 12; 9 % відповідно для $2\theta_i=43,126$; $30,009$; $25,896$; $50,927$; $53,388$; $68,873$; $62,510$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59382$ (22) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta_i=28,501$ град. (5%); $45,833$ град. (3%); $48,434$ град. (4%) вказують на малу присутність комплексних сполук $\text{Pb}(\text{Ar})$ та ін., у тому числі й ті, що пов'язані з дво- та тризамішеними тіосечовин:





Порівняння рис.12а і рис. 12б показує, що перехід від формальдегідної до цинкової технології нанесення перших двох мідних шарів при формуванні тришарового покриття (PbS (III шар)) приводить до: появи відбиття у спектрі піка Cu_2O малої інтенсивності; зростання інтенсивності піків Cu^0 в 10 разів ($2\theta_f=43$ град.) та у ~ 2 рази (50,3 град.); зростання інтенсивності піків PbS у 10 разів ($2\theta_f=43$ град.), у $\sim 3,8$ разів ($2\theta_f=25,75$ град.) та у $\sim 1,8$ разів ($2\theta_f=30$ град.).

На рис. 12в показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I) + Cu (за цинковою технологією) (II) + PbS (III). Як видно з рис. 12в, покриття має відбиття спектру трьох фаз: Cu^0 , Cu_2O , PbS. Фазі Cu^0 відповідають два піки (hkl 111, 002) з $J_i=86$ і 4 % відповідно для $2\theta_f=43,061$ та 50,368 град. відповідно.

Фаза Cu_2O має три піки (hkl 111, 022, 002) з $J_i=10$; 3 і 2 % відповідно для $2\theta_f=36,379$; 61,324; 42,284 град. відповідно. Фаза PbS має сім піків (hkl 002, 022, 111, 113, 222, 133, 004) з $J_i=100$; 86; 84; 45; 24; 18; 11 % відповідно для $2\theta_f=30,040$; 43,061; 25,927; 50,955; 53,418; 68,894; 62,545 град. відповідно.

Неідентифіковані відбиття спектру мають два піки малої інтенсивності: $2\theta_f=28,593$ град. ($J_i=7\%$); 48,552 град. ($J_i=3\%$). Параметри ґратки для Cu^0 : a,b,c=0,36256 (36) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : a,b,c=0,42720 (3) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS a,b,c=0,59364 (11) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

На рис. 12г показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами: Cu (за цинковою технологією) (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II) + PbS (III). Як видно з рис. 12г, покриття має три фази: Cu^0 , Cu_2O , PbS.

Фазі Cu^0 відповідають два піки (hkl 111, 002) з $J_i=100\%$ для $2\theta_f=43,033$ град. та 12 % для 50,329 град. відповідно.

Фазі Cu_2O відповідають два малоінтенсивних піки (hkl 111, 022) з $J_i=5$; і 3 % відповідно для $2\theta_f=36,260$; 61,320 град. відповідно. Фазі PbS відповідають п'ять піків (hkl 022, 002, 111, 113, 222) з $J_i=100$; 93; 88; 37; 22% відповідно для $2\theta_f=43,033$; 29,961; 25,858; 50,874; 53,346 град. відповідно.

Неідентифіковані відбиття спектру середньої інтенсивності: $2\theta_f=24,599$ град. ($J_i=137\%$); 27,069 град. ($J_i=19\%$); 33,991 град. (15%); 40,333 град. (6%). Параметри ґратки для Cu^0 : a,b,c=0,36281 (35) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : a,b,c=0,42710 (30) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS a,b,c=0,59457 (20) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис.12в і 12г показує, що зміна технології міднення (I + II) шарів з наступним нанесенням PbS (III) з Cu (мф) (I) + Cu(ц) (II) на

Cu (ц) (I) + Cu (мф) (II) приводить до: зростання числа неідентифікованих піків з 2 до 4 та їх інтенсивності від 3-7% до 6-19%; зростання інтенсивності піків Cu^0 у $\sim 1,2$ рази (для $2\theta_f=43$ град.) та у ~ 3 рази ($2\theta_f=50,3$ град.); зменшення інтенсивності піку 36,3 град. у 2 рази та майже незмінності інтенсивності піків для $2\theta_f=25,9$; 30; 43; 50,9 та 53,4 град. Це приводить до висновку, що, при захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення Cu (I) + Cu (II) шарів, мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu (ц) (I) + Cu (мф) (II) + PbS (III).

7. Антифрикційні випробування. Результати дослідження антифрикційних властивостей – інтенсивності об'ємного зношування – зразків композиту на основі ПТФЕ + 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого: одношаровим PbS; двошаровим PbS (I) + ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (II); двошаровим ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (I) + PbS (II); тришаровим ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (I) + PbS (II) + ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (III), під час тертя та зношування по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа; $R_{a0}=0,3\pm 0,02$ мкм) зведені в табл. 4. Схема випробувань: [I-2] (сферична кінцівка ($r_c=6,35$ мм) циліндричного зразка – плоский диск із сталі 45). Умови випробувань: $N_f=60$ Н; $v=0,5$ м/с; $T=303$ К; шлях тертя: $S_1=0...10$ км (5,6 год.) (1-й етап – надграничні питомі навантаження $p_0\approx$ НВ композиту); $S_2=10...60$ км (27,8 год.) (2-й етап – граничні питомі навантаження).

Як видно з табл. 4, для одношарового покриття КВ 40-60 мас.% PbS (від вмісту КВ в композиті) інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту знижується у 3,67-2,49 рази відповідно (у порівнянні з композитом з КВ без покриття) на I етапі в режимі надграничних питомих навантажень та у 1,58-1,36 рази відповідно – на II етапі в режимі граничних навантажень.

Збільшення вмісту PbS в одношаровому покритті від 40 до 60 мас.% (відносно вмісту КВ) або від 1,62 до 2,42 об.% вмісту покриття в композиті при приблизно однаковому вмісті КВ, тобто надлишковий вміст PbS у покритті знижує ефект підвищення зносостійкості композиту.

Аналогічні закономірності характерні й для двошарового покриття [I шар 40-60 мас.% PbS + II шар 80 мас.% ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$)], при цьому ефект підвищення зносостійкості композиту значно зменшується в режимі надграничних питомих навантажень (у 1,18-1,02 рази відповідно) і зберігається в режимі граничних навантажень (у 1,67-1,36 рази відповідно).

Якщо здійснити покриття КВ PbS та ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) у зворотньому порядку [I шар 80-100 мас.% ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) + II шар 60-80% PbS], то, при однаковому вмісті ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) 2,64 об.% у композиті (80 мас.% від вмісту КВ) та PbS 2,36 об.% в композиті (60 мас.% від вмісту КВ), однакових вмістів 5 об.% двошарового покриття та 24,01 об.% загального вмісту наповнювачів (матеріалів покриття + КВ), ефект підвищення

Антифрикційні властивості композиту на основі ПТФЕ + 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого одно- та багат шаровим покриттям PbS та $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (ц) під час тертя та зношування по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа)

№ композиту	Склад покриття (% від вмісту КВ)			Вміст сполуки покриття в композиті, мас.% (об.%)	Загальний вміст наповнювача в композиті, мас.% (об.%)	Інтенсивність об'ємного зношування, $J, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н м})$	
	I шар	II шар	III шар			$S_1=10 \text{ км}$	$S_2=50 \text{ км}$
1	–	–	–	–	15,0 (20,0)	53,6	6,0
2	40%PbS	–	–	5,66 (1,62)	19,81 (21,33)	14,6	3,8
3	60%PbS	–	–	8,26 (2,42)	22,02 (21,97)	21,5	4,4
4	40%PbS	80%($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)	–	15,26 (4,26)	27,97 (23,43)	45,3	3,6
5	60%PbS	80%($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)	–	17,36 (5,0)	29,75 (24,01)	52,8	4,7
6	80%($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)	60%PbS	–	17,36 (5,0)	29,75 (24,01)	25,3	3,8
7	100%($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)	80%PbS	–	21,26 (6,37)	33,07 (25,13)	20,2	3,2
8	100%($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)	80%PbS	232% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)	38,20 (12,97)	47,47 (30,40)	192,0	4,6

зносостійкості композиту високий: у 2,12 рази (композит №6) та у 1,02 рази (композит №5) у режимі надграничних питомих навантажень та у 1,58 рази (композит №6) та у 1,36 рази (композит №5) у режимі граничних навантажень.

Збільшення у I шарі покриття ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) від 80 до 100 мас.% від вмісту КВ (від 2,64 до 3,27 об.% в композиті) та у II шарі PbS від 60 до 80 мас.% від вмісту КВ (від 2,36 до 3,10 об.% в композиті), тобто збільшення вмісту покриття в композиті від 5,0 до 6,37 об.% при збільшенні загального вмісту наповнювача від 24,01 до 25,13 об.% приводить до зростання зносостійкості композиту у 2,65 рази в режимі надграничних навантажень та у 1,86 рази в режимі граничних навантажень порівняно з непокритим КВ (практично ця композиція виявилася оптимальною за зносостійкістю з досліджених).

Спроба значно збільшити вміст міді на поверхні КВ за рахунок створення тришарового покриття 100 мас.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (I шар) + 80 мас.% PbS (II шар) + 232 мас.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) від вмісту КВ в композиті (I шар 2,89 об.% + II шар 3,03 об.% + III шар 7,05 об.%) привело до значного (у 3,58 рази) зростання інтенсивності зношування композиту в режимі надграничних питомих навантажень, при цьому ефект зменшення зношування в режимі граничних навантажень залишався суттєвий – у 1,3 рази. Ці властивості композиту пов'язані з переступом межі оптимального напов-

нення композиту: 10 об.% покриття (12,97 об.% фактично) та 28 об.% сумарного наповнювача (30,40 об.% фактично), коли фізико-механічні властивості композиту різко понижуються.

III. Підвищення зносостійкості карбопластиків з використанням ефекту вибіркового переносу міді

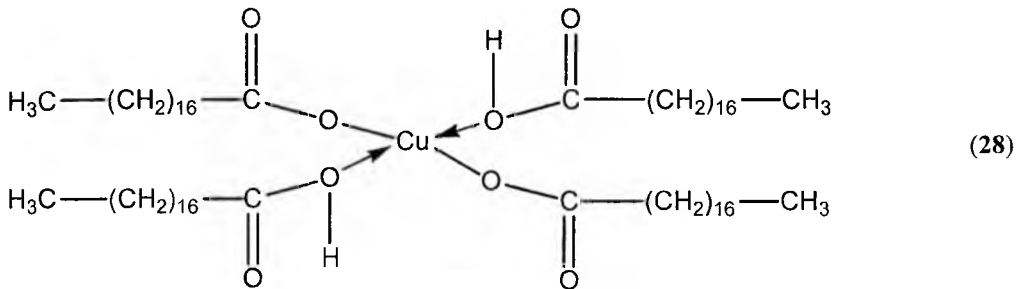
3.1. Ефект відновлення та переносу міді спостерігається в гліцерині, перфторполіефірах, полігліколях, мінеральних оливах, воді. Цей ефект достатньо вивчений для металевих пар тертя. Як правило, металоплакуючі мастила містять металеві порошки, які спроможні до вибіркового розчинення, або оксиди металів та металорганічні сполуки, які здатні до відновлення або розкладу в зоні тертя з виділенням металу, який йде на утворення металоплакуючих шарів. При цьому у фрикційному контакті, утвореного системою метал – рідина – метал, протікають електрохімічні, електрокінетичні і трибоелектричні процеси. Джерело міді в цьому процесі може бути: металева мідь, мідний стоп або мастило, що містить мідь. Для металополімерних пар тертя практично відсутні роботи, за результатами яких можна вибрати вид мідної сполуки в системі карбопластик – мастило – метал.

3.2. Вплив складу мідного покриття вуглецевих волокон на процеси зношування.

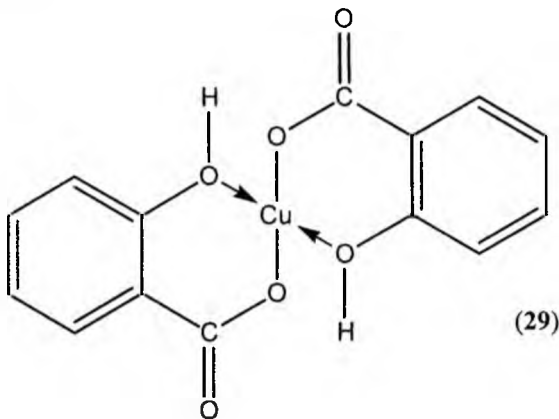
У табл. 5 наведено результати дослідження впливу міді та мідних сполук на інтенсивність лінійного зношування композиту на основі ПТФЕ та наповнювачів і спряженої поверхні із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; $R_{a0}=0,45\pm 0,05$ мкм) без мащення (повітря) та під час мащення авіаційною оливою МС-20 за схемою контакту [I-1] при умовах випробувань: $P = 2$ МПа ($N_i = 157$ Н); $v = 0,3$ м/с; $T = 333\pm 1$ К; $S = 52$ км (48,2 год.). Полімерні композити (зразки) були виготовлені з порошку полімеру – фторлон-4 (ПТФЕ) + 15% або 20% (по відношенню до ПТФЕ) вуглецевого волокна,

отриманого карбонізацією за температури 1123 К гідратцелюлозного волокна (УТМ-8) або графітацією за температури 2673 К поліакрилонітрильного волокна (ЛУ-2). Додатково на волокни створювали: одношарове мідне покриття складу $Cu^0 + Cu_2O + CuO$ (за модифікованою формальдегідною технологією); двошарове (ц+ц) мідне покриття складу $Cu^0 + Cu_2O$ (за цинковою технологією); дво- (ц+мф), три- (ц+ц+мф) та чотиришарові (ц+ц+ц+ мф) мідні покриття складу $Cu^0 + Cu_2O$ (з переважаючим вмістом Cu^0); одношарові покриття на основі кислот, які утворюють комплекси з міддю (табл. 5):

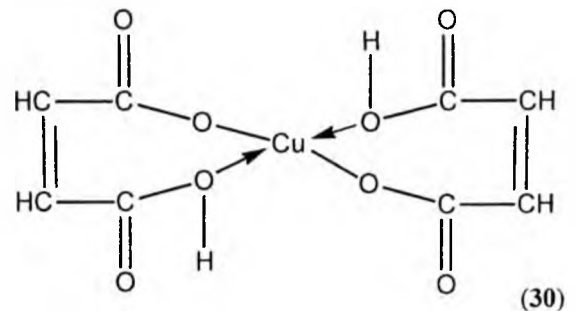
• стеаринової (октадеканової) кислоти:



• саліцилової (о-гідроксibenзойної) кислоти:



• малеїнової (цис-Бутендіоївої) кислоти:



Останні покриття отримували просочуванням карбонізованих волокон (УТМ-8) стеариновою, саліциловою та малеїновою кислотами з наступною обробкою насиченим розчином $CuSO_4$ і далі, за температури 373 К, слаболужним розчином.

Для порівняння створювали композити на основі порошка ПТФЕ + 372% (від КВ) порошку Cu^0 ($d \leq 50$ мкм) та ПТФЕ + 350% (від КВ) суми порошоків Cu^0 ($d \leq 50$ мкм) + Cu_2O ($d \leq 50$ мкм) (1:1) (табл. 5).

Аналіза поданих у табл. 5 результатів дозволяє зробити наступні висновки:

1. Лінійна інтенсивність зношування карбопластика, армованого 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого 13-50% щодо КВ одношаровою мідною сполукою $Cu^0 + Cu_2O + CuO$ за модифікованою формальдегідною технологією,

зменшується у 3-12 разів під час випробувань в повітряній атмосфері, у 3,3-16,3 рази – в авіаційній оливі МС-20, при цьому зношування спряженої металевої поверхні зменшується у 3,0-3,6 рази в авіаційній оливі МС-20. Заміна низькомодульного карбонізованого волокна УТМ-8 на високомодульне графітоване волокно ЛУ-2 привело до зростання зношування зразків карбопластика у 1,15 рази під час випробувань на повітрі та зменшення зношування його у 1,43 рази під час мащення авіаційною оливою МС-20, при цьому знос спряженої металевої поверхні зменшився у 1,08 рази. Збільшення вмісту мідної сполуки у покритті з 13 до 50% зменшує зношування карбопластика у 3,5 рази (на повітрі) та 5 разів (у авіаційній оливі), при цьому знос спряженого металічного контртіла мало змінюється.

Вплив міді та мідних сполук на інтенсивність лінійного зношування карбопластика на основі ПТФЕ + вуглецеве волокно УТМ-8 і спряженої сталеві поверхні сталі 45

Склад карбопластика						Інтенсивність лінійного зношування, ($\times 10^{-10}$)		
ПТФЕ, м.ч.	ВВ, м.ч.	мідна сполука, м.ч.	склад мідної сполуки у покритті КВ	мідна сполука		карбопластика (А)		спряженої поверхні металу (В)
				форма	вміст, % щодо КВ	повітря	олива МС-20	олива МС-20
85	15	–	–	–	–	–120,0	–50,5	–9,0
85	15	1,95	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ (мф)	Пк (1 шар)	13	–34,8	–15,4	–2,7
85	15*	1,95	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ (мф)	Пк (1 шар)	13	–40,0	–10,8	–2,5
85	15	7,5	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ (мф)	Пк (1 шар)	50	–10,0	–3,1	–3,0
85	15	8,82	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц+ц)	Пк(2 шари)	58,8	–10,2	–3,3	–3,2
85	15	10,1	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц+мф)	Пк(2 шари)	67,3	–8,2	–1,6	–2,4
85	15	14,8	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц+ц+мф)	Пк(3 шари)	98,7	–7,4	–1,3	–1,5
85	15	18,6	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц+ц+ц+мф)	Пк(4 шари)	124	–6,0	–1,1	–1,3
85	15	55,8	Cu^0	порошок	372	–24,2	–8,9	–7,1
85	15	52,7	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (1:1)	порошок	351	–6,5	–2,2	–8,9
80	20	–	–	–	–	–109,0	–48,3	–9,4
80	20	12,4	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	62	–56,4	–44,2	+1,2
80	20	21,8	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	109	–48,0	–40,6	+2,1
80	20	46,7	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	233,5	–45,4	–35,0	+3,1
80	20	10,7	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	53,5	–70,6	–46,3	+2,4
80	20	27,6	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	138	–53,9	–33,6	+3,8
80	20	11,9	$(\text{CHCOO})_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	59,5	–73,5	–44,4	+3,5
80	20	36,2	$(\text{CHCOO})_2\text{Cu}$	Пк (1 шар)	181	–40,8	–36,9	+4,1
85	20	37,2	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц+ц+мф) + $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$	Пк(4 шари)	186	–5,0	–0,5	+5,2

(+) Збільшення лінійних розмірів (приріст маси); (–) зменшення лінійних розмірів (втрата маси) – знос; Пк – покриття; * вуглецеве волокно ЛУ-2.

2. Лінійна інтенсивність зношування карбопластика, армованого 15% карбонізованого волокна УТМ-8, покритого 58,8-124% щодо КВ багатшаровою (2-4 шари) мідною сполукою $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ за цинковою, або почергово за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями, зменшується у 11,8-20,0 разів (на повітрі) та 15,3-45,9 разів (в авіаційній оливі МС-20), при цьому знос металічної спряженої поверхні зменшується у 2,8-6,9 разів. Як і для одношарового покриття, для багатшарового покриття спостерігається зменшення інтенсивності зношування карбопластика та спряженої металічної поверхні із збільшенням вмісту мідної сполуки.

3. Досягти такого ж ефекту, що властивий вуглецевим волокнам із покриттям мідною сполукою, можна введенням у ПТФЕ порошоків Cu^0 або $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (1:1) граничної концентрації 351-372% щодо КВ, але композит при цьому має дуже низькі фізико-механічні властивості, при цьому знос спряженої поверхні практично не змінюється порівняно з композитом, наповненим лише КВ (табл. 5).

4. Покриття карбонізованих волокон УТМ-8 комплексами стеарата міді, саліцилата міді та

малеїната міді дає певний ефект зменшення зносу (у 1,5-2,7 рази) карбопластика на повітрі, але під час машення пари тертя авіаційною оливою МС-20 ефект зменшення зносу карбопластика становить всього 1,04-1,44 рази, при цьому спряжена поверхня має позитивний приріст лінійних розмірів (1,2-4,1) $\cdot 10^{-10}$ мм на 1 мм шляху тертя. Для такого виду покриття теж спостерігається закономірність: збільшення мідної сполуки на поверхні волокна зменшує інтенсивність зношування карбопластика та збільшує приріст лінійних розмірів спряженої металічної поверхні.

5. Найбільший ефект спостерігається під час поєднання у 4-х шаровому покритті: I, II шару ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за цинковою технологією) + III шар ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за модифікованою технологією) + IV шар $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$ (табл. 5): інтенсивність зношування карбопластика знижувалася: у 21,8 раз на повітрі та у 96,6 раз – в авіаційній оливі, а приріст на поверхні металевого контртіла становив $5,2 \cdot 10^{-10}$ мм на 1 мм шляху тертя.

3.3. Для дослідження вибрані карбопластики на основі епоксидної і фенолформальдегідної смол (60:40) і низькомодульних вуглецевих (карбонізованих за 1123 К) волокон УТМ-8 та графіто-

ваних за 2673 К волокон ТГН-2м, середньомісних (карбонізованих за 1773 К) волокон Урал Т-15 (всі на основі гідратцелюлози ГЦ) та високомодульних (графітованих за 2673 К) волокон ЛУ-2 на основі поліакрилонітрила (ПАН). Мазильною основою були вибрані: модельна океанська вода, 5%-ний розчин гліцерину у воді, гліцерин, компресорна олива КС-19. Використовували пари тертя карбопластик на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 – мідні стопи [при мащенні океанською водою] або епоксифенольний карбопластик – сталь 45 (НВ 4,5 ГПа; $R_{a0}=0,25\pm 0,02$ мкм) [решта випробувань]. Випробування проведені за схемою контакту [I-1]: $P = 3$ МПа; $V = 0,6$ м/с; $T=302\pm 2$ К; $S = 1000$ км (океанська вода) та [I-5]: $P = 3$ МПа; $V = 0,54$ м/с; $T = 305\pm 2$ К; $S = 120$ км (решта середовищ).

Мідь у мастило (гліцерин або мінеральну оливу) вводили у вигляді колоїдних частинок з додаванням ПАР, мідненого колоїдного графіту, органічних сполук (ВЖК), сполук неорганічних ($CuSO_4$) або органічних ($(CH_3COO)_2Cu$) кислот (табл. 6). Всі випробування проведені для неметалізованих та міднених вуглецевих волокон. Міднення графіту та вуглецевих волокон проводили за розробленою цинковою технологією.

Дослідження процесу зношування карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду + 20% графітованих волокон ТГН-2м по спижам (брондзам) проводили у неперервному потоці (швидкість 0,50-0,75 mm^3/c) модельної океанської води такого складу за РС 626-64:

NaCl	26,518 г/л;	} (31)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	2,447 г/л;	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6,765 г/л;	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	2,252 г/л;	
KCl	0,723 г/л;	
NaHCO ₃	0,202 г/л;	
NaBr	0,083 г/л.	

У якості контртіл використані: мідь електролітична М1 (НВ 658 МПа) та мідні спижки [бронзи, брондзи] (з легуючими первнями) [43]:

- Бр ОФ 6,5-0,15 (Sn 6,5%; P 0,15%), (НВ 860 МПа);
- Бр КМц 3-1 (Si 3%; Mn 1%), (НВ 730 МПа);
- Бр ОС 12-2 (Sn 12%; Pb 2%), (НВ 1100 МПа);
- Бр БНТ 2,5-1 (Be 2,5%), загартована (НВ 3920 МПа).

Таблиця 6

Залежність інтенсивності об'ємного зношування ($\times 10^{-7}$ $mm^3/N \cdot m$) карбопластика, армованого неметалізованим та металізованим волокном УТМ-8, від природи мастила та шляху тертя

Мастило	Шлях тертя			
	0-20 км		40-100 км	
	УТМ-8	Сu-УТМ-8	УТМ-8	Сu-УТМ-8
Вода + 5% гліцерину	79,0	30,0	29,0	0,1
Гліцерин	20,0	6,6	7,6	1,2
Гліцерин + 5% графіту	17,4	5,6	4,2	0,8
Гліцерин + 5% мідненого графіту	6,2	3,7	1,0	0,4
Гліцерин + 5% $(CH_3COO)_2Cu$	14,0	12,0	2,4	15,0
Гліцерин + 5% $CuSO_4$	21,0	6,2	3,9	6,9
Гліцерин + 5% $CuSO_4$ + 5% графіту	29,0	7,4	9,4	11,6
Гліцерин + 5% $CuSO_4$ + 5% мідненого графіту	28,0	10,0	8,3	19,0
Гліцерин + 5% (ПАР+ порошок Cu^0)	15,0	6,2	2,5	0,9
Гліцерин + 5% ВЖК-Сu	9,0	4,1	1,7	0,7
Компресорна олива КС-19	46,0	26,0	5,3	3,2
Компресорна олива КС-19 + 5% ВЖК-Сu	27,0	18,0	23,0	18,0
Компресорна олива КС-19 + 5% ВЖК-Сu + 5% (ПАР+ порошок Cu^0)	18,0	12,0	21,0	1,7
Компресорна олива КС-19 + 5% ВЖК-Сu + 5% (ПАР+ порошок Cu^0) + 15% КА-Сu	16,2	8,3	14,5	1,2

Вихідна шорсткість поверхні мідних стопів була в межах $Ra_0=0,35\pm 0,02$ мкм.

На рис. 13, показані результати випробувань пари карбопластик-сталь без мащення (1) та при мащенні гліцерином без (2) та з додаванням 5% колоїдного графіту С-1 (3) або 5% мідненого графіту С-1 (4). Як видно з рис. 13, металоплакуюча присадка знижує інтенсивність зношування карбопластиків. Причому, спостерігається коливання зміни об'ємної інтенсивності зношування зразка від часу (шляху) випробувань. Ці коливання неможливо віднести до випадкового розсіяння, так як амплітуда інтенсивності зношування під час мащення з міддю як мінімум у 2-3 рази перевищує довірчий інтервал для кривих 1, 2, 3 (рис. 13) без мащення і під час мащення без міді. На поверхнях спряженої пари після 10-35 км шляху тертя осідає тонкий (~ 2-7 мкм) шар міді. Зважаючи на це, загальна аналіза результатів за середньою інтенсивністю зношування була проведена для шляху тертя 0-20 км та 40-100 км (табл. 6).

Аналогічне коливання лінійної інтенсивності зношування спостерігаємо для пари тертя карбопластик – електролітична мідь та карбопластик – спиж і мащенні океанською водою без міді (рис. 14). Аналогічні криві були отримані й для цього карбопластика під час випробувань в океанській воді по контртілам – міді та інших спижів (20).

Як видно із рис. 13 і 14, зміна інтенсивності зношування для шляху (часу) тертя носить автокореляційний характер, причому частота та періоди цих коливань для різних ділянок шляху тертя та мастильних рідин не співпадають.

Знайдемо взаємозв'язок інтенсивностей зношування як чинника післядії, а також вплив процесів зношування i -моменту на j -момент. Для цього використовували методи кореляційної аналізи [41] авто- та обопільнокореляційні функції [42].

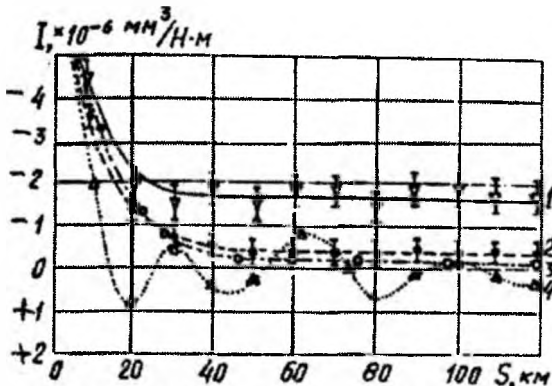


Рис. 13. Залежність інтенсивності зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної смол (60:40) + 47% вуглецевих волокон УТМ-8 від шляху тертя при мащенні: 1 – без мащення; 2 – гліцерин; 3 – гліцерин + 5% графіту С-1; 4 – гліцерин + 5% мідненого графіту С-1.

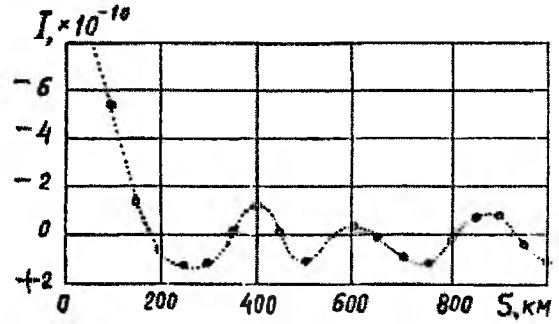


Рис. 14. Залежність лінійної інтенсивності зношування карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду + 20% графітованих волокон ТГН-2м від шляху тертя в модельній океанській воді по спижу: Бр. ОФ 6,5-0,15 в режимі вузькосмугового випадкового процесу.

Для розрахунку автокореляційної функції використовували дискретні значення стаціонарного ергодичного процесу. Період квантування випадкових функцій складав 0,2 км, реалізації $S=100$ або 1000 км.

3.4. Теоретична частина. Випадкові процеси вибіркового переносу міді під час тертя та зношування характеризуються [41, 42]:

1. Автокореляційною функцією із загальним означенням:

$$R_{xx}(\tau) = R_{xx}(\Delta t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T J_i(t) J_j(t + \tau) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_i(t_i) J_j(t_j) dt, \quad (33)$$

яка показує на загальну залежність значень випадкового процесу – лінійної інтенсивності зношування $J_j(t_j)$ – у j -момент часу випробувань (j -го шляху тертя) від значень цього процесу – лінійної інтенсивності зношування $J_i(t_i)$ – у i -момент часу випробувань (i -го шляху тертя) [41, 42]; T – сумарний час випробувань; t – час випробувань; $\tau = \Delta t$ – зсув за t (або за s) під час розрахунку автокореляційної функції.

2. Спектральною щільністю потужності випадкового процесу [42]:

$$G_{xx}(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{(\Delta f)T} \int_0^T J^2(t, f, \Delta f) dt, \quad (34)$$

яка характеризує загальну частотну (f) структуру процесу через спектральну щільність середнього значення квадрата його значень [42].

Спектральна щільність стаціонарного випадкового процесу вибіркового переносу міді під час тертя та зношування пов'язана з автокореляційною функцією за перетворенням Фур'є [42]:

$$G_{xx}(f) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} R_{xx}(\tau) \exp(-2\pi j f \tau) d(\tau) = 4 \int_0^{\infty} R_{xx}(\tau) \cos(2\pi f \tau) d(\tau), \quad (35)$$

де частота $0 \leq f < \infty$.

І навпаки, автокореляційна функція випадкового процесу вибіркового переносу міді під час тертя та зношування пов'язана зі спектральною щільністю цього процесу за перетворенням Фур'є таким чином [42]:

$$R_{xx}(\tau) = \int_0^{\infty} G_x(f) \cos(2\pi f\tau) df. \quad (36)$$

Загальний графік автокореляційної функції та спектральної щільності потужності випадкового процесу показаний на рис. 15 [до наших випробувань відноситься права частина залежності $R_{xx} = \psi(\tau)$ або $R_{xx} = \psi(S)$].

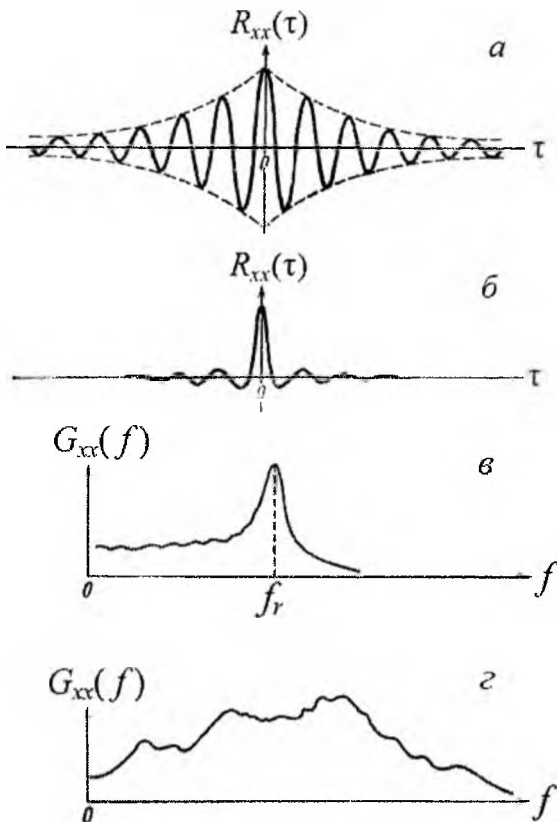


Рис. 15. Зразкові графіки автокореляційної функції R_{xx} (а, б) та спектральної щільності потужності (в, г) випадкового процесу вибіркового переносу міді під час тертя та зношування: а, в – вузькосмугового процесу; б, г – широкосмугового процесу [42].

3. Обопільною кореляційною функцією двох випадкових процесів, яка означається за [42]:

$$R_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^S J_1(t_1) J_2(t_2 + \tau) dt, \quad (37)$$

яка показує на загальну залежність одного процесу [$J_1=f(t_1)$ композиту] від іншого [$J_2=f(t_2)$] (під час зсуву значень $t_1=t_2$ на t_2 по t_2). Зразковий графік обопільної кореляційної функції приведений на рис. 16а (до наших досліджень відноситься права частина обопільної корелограми).

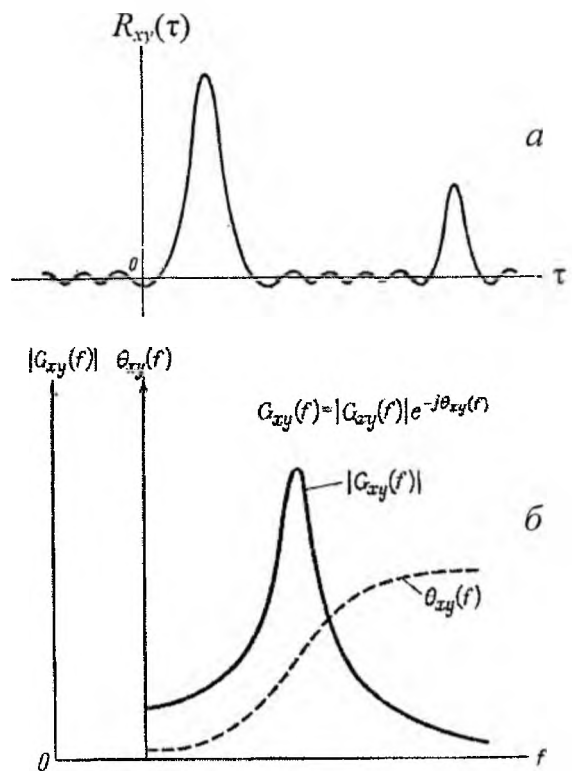


Рис. 16. Зразкові графіки обопільної функції (а) та обопільної спектральної щільності потужності спектрів (б) двох випадкових процесів (наприклад, інтенсивностей зношування зразків карбопластика та суміжної металевої поверхні).

4. Обопільною спектральною щільністю потужностей двох випадкових процесів, яка означається за [42]:

$$G_{xy}(f) = C_{xy}(f) - jQ_{xy}(f), \quad (38)$$

де $C_{xy}(f)$ – синфазна складова (дійсна частина) обопільної спектральної щільності;

$Q_{xy}(f)$ – квадратурна складова (уявна частина) обопільної спектральної щільності.

За [42] $G_{xy}(f)$ можна виразити через показникову функцію:

$$G_{xy}(f) = |G_{xy}(f)| \exp[-j\theta_{xy}(f)], \quad (39)$$

де модуль функції $|G_{xy}(f)|$ та аргумент $\theta_{xy}(f)$ зв'язані через величини $C_{xy}(f)$ та $Q_{xy}(f)$ такими співвідношеннями [42]:

$$|G_{xy}(f)| = [C_{xy}^2(f) + Q_{xy}^2(f)]^{1/2}; \quad (40)$$

$$\theta_{xy}(f) = \arctg \left[\frac{Q_{xy}(f)}{C_{xy}(f)} \right], \quad (41)$$

а $C_{xy}(f)$ та $Q_{xy}(f)$ означені так [42]:

$$C_{xy}(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_1(t, f, \Delta f) J_2(t, f, \Delta f) dt; \quad (42)$$

$$Q_{xy}(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_1(t, f, \Delta f) J_2'(t, f, \Delta f) dt. \quad (43)$$

Зразковий графік обопільної спектральної щільності (обопільний спектр) двох функцій $|G_{xy}(f)|$ та $\theta_{xy}(f)$ показаний на рис. 16б.

Автокореляційна функція цих випадкових процесів вибіркового переносу міді в процесі тертя та зношування карбопластика графелон-20 – стопи на основі міді [електролітична мідь МІ та цино-фосфорний Бр ОФ 6,5-0,15, силіцій-мангановий КМц 3-1, цино-оливний Бр ОС 12-2, берилієвий БНТ 2,5-1 спичи (брондзи)] за [42] апроксимуються такими функціями:

а) у вигляді експоненціальної функції (рис. 17а):

$$R_1(s) = \exp(-a |s|); \quad (44)$$

б) у вигляді добутку експоненціальної функції та косинуса-функції (рис. 17б):

$$R_2(s) = [\exp(-a |s|)] \cdot \cos(2\pi f_0 s); \quad (45)$$

в) у вигляді добутку експоненціальної функції та суми синуса- та косинуса-функцій (рис. 17в):

$$R_3(s) = [\exp(-a |s|)] \cdot [b \cos(2\pi f_0 |s|) + c \sin(2\pi f_0 |s|)], \quad (46)$$

де a, b, c – сталі випадкового процесу вибіркового переносу міді;

f_0 – центральна частота, яка дорівнює частоті випадкового процесу, якщо він є гармонійним.

За [42] спектральні щільності цих випадкових функцій під час апроксимації автокореляційної функції мають вигляд:

а) експоненціальної функції (рис. 17г):

$$G_x(f) = \frac{4a}{a^2 + 4\pi^2 f^2}; \quad (47)$$

б) добутку експоненціальної функції та косинуса-функції (рис. 17г):

$$G_x(f) = 2a \left[\frac{1}{a^2 + 4\pi^2 (f + f_0)^2} + \frac{1}{a^2 + 4\pi^2 (f - f_0)^2} \right]; \quad (48)$$

в) добутку експоненціальної функції та суми синуса- та косинуса-функцій (рис. 17д):

$$G_x(f) = \frac{2ab + 4\pi c(f + f_0)}{a^2 + 4\pi^2 (f + f_0)^2} + \frac{2ab - 4\pi c(f - f_0)}{a^2 + 4\pi^2 (f - f_0)^2}. \quad (49)$$

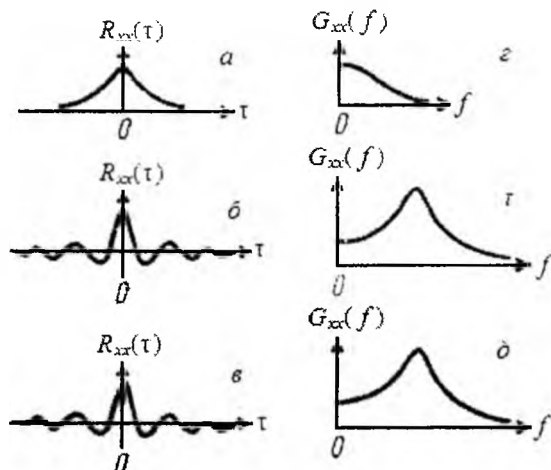


Рис. 17. Апроксимативні залежності автокореляційних функцій (а, б, в) та спектральних щільностей потужності випадкових процесів (рис. 16) під час наближення автокореляційної функції у вигляді: а, г – експоненціальної функції; б, г – добутку експоненціальної функції та косинуса-функції; в, д – добутку експоненціальної функції та суми синуса- та косинуса-функції (до наших досліджень відноситься права частина значень R_{xx}).

Зміна автокореляційних функцій у часі (зміна шляху тертя) для інтенсивності зношування композиту з різними вуглецевими волокнами під час мащення гліцерином + 5% омідненого графіту С-1 показана на рис. 18а, а зміна автокореляційних функцій у часі (зміна шляху тертя) для інтенсивності зношування карбопластика під час мащення різними мідними сполуками показана на рис. 19.

Аналіза автокореляційних функцій (рис. 19) за результатами дослідження (табл. 6) інтенсивності зношування карбопластика на основі епоксифенольної смоли та вуглецевих волокон УТМ 8, ТГН-2м, ЛУ-2 та мідненого ВВ Урал Т-15 під час мащення гліцерином з додаванням 5% мідненого дисперсного графіту С-1 та на основі цих же смол та 47% вуглецевого волокна УТМ-8 під час мащення: гліцерином з додаванням 5% CuSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, сполукою міді з високомолекулярними жирними кислотами (ВЖК-Сu), ПАР + високодисперсна мідь (ПАР + Сu) та комплексом адуку моногліцидилового етеру оксидіарилметану з аміном {адуку моногліцидилового етеру бензилфенілу (17,22% епоксидних груп) з поліетиленполіаміном (95:5) [44]} з $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (КА-Сu) показала, що інтенсивність зношування на окремих шляхах тертя при наявності міді у різній формі носять автоколивальний характер, причому максимальний характер коливаний припадає на початковий шлях тертя. За результатами (табл. 6; рис. 18, 19) можна скласти мінорантний ряд максимальних величин амплітуд коливаний вибіркового зношування:

- для вуглецевих волокон:
УТМ-8 > ТГН-2м > ЛУ-2 > Cu-Урал Т-15; (50)
- для форм мідних сполук:
 $\text{CuSO}_4 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} > \text{ПАВ-Cu} > \text{ВЖК-Cu} > \text{КА-Cu}$ (51)

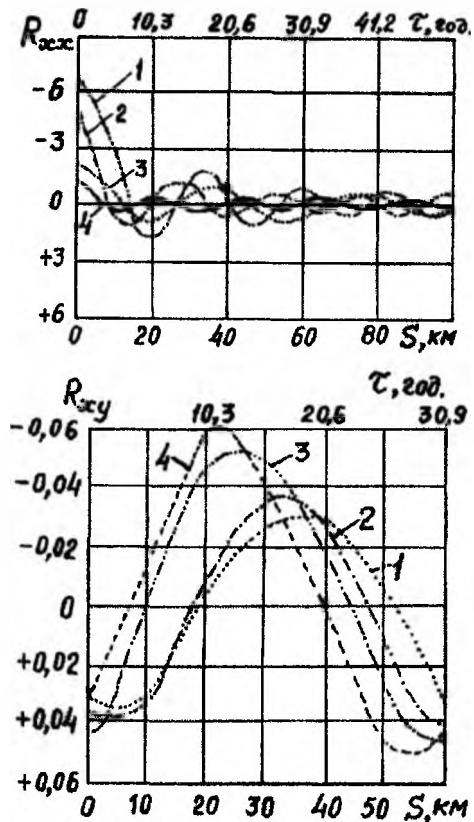


Рис. 18. Автокореляційні R_{xx} (а) та обопільно-кореляційні R_{xy} (б) функції інтенсивностей зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної (60:40) смол та вуглецевих волокон: 1 – 47% низькомодульного карбонізованого (за 1123 К) на основі ГЦ-волокна УТМ-8; 2 – 43% низькомодульного графітованого (за 2673 К) на основі ГЦ-волокна ТГН-2м; 3 – 55% високомодульного графітованого (за 2673 К) на основі ПАН-волокна ЛУ-2; 4 – 40% омідненого середньої міцності та модуля карбонізованого (за 1773 К) ГЦ-волокна Урал-Т15 у режимі широко-смугового випадкового процесу.

Інтенсивність зношування карбопластиків у значній мірі залежить від початкового періоду, в якому на зношування впливає в першу чергу тип волокна, а після – склад мастильного матеріалу, який містить мідь у тій чи іншій формі. Високомодульні графітовані волокна ЛУ-2 створюють більш сприятливі умови для активної дії мастила, яке містить Cu-сполуку, на спряжену металеву поверхню. При цьому, інтенсивно протікає процес диспергування поверхневих шарів пари тертя і утворення тонкодисперсних частинок металу, які взаємодіють із мастилом. Внаслідок чого, оксиди міді швидко відновлюються і вільна мідь під дією електричного поля осаджується на спряжених поверхнях.

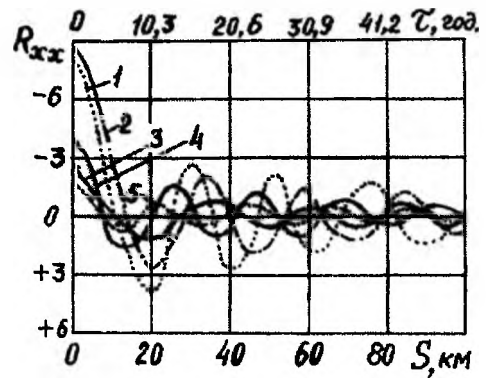


Рис. 19. Автокореляційні функції R_{xx} інтенсивностей зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної (60:40) смол + 47% вуглецевого волокна УТМ-8 при масенні гліцерином з 5% присадкою: 1 – CuSO_4 ; 2 – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$; 3 – ВЖК-Cu; 4 – ПАВ + Cu^0 (високодисперсна); 5 – комплекс адуку моногліцидилового етеру бензилфенілу з поліетиленполіаміном + $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ у режимі вузькосмугового випадкового процесу.

Більш щільний, суцільний (але тонкий ~ 1-3 мкм) шар міді спостерігали на поверхні карбопластика з ЛУ-2, так як електрохімічний потенціал високомодульних графітованих волокон більш високий, ніж сталі. Цей ефект зменшується при переході до низькомодульних графітованих ТГН-2М (з меншими розмірами турбостратної структури) та карбонізованих УТМ-8 та Урал Т-15 (невпорядкованої структури) вуглецевих волокон.

Першим доказом цього механізму вибіркового процесу переносу міді є збільшення коливання інтенсивностей зношування карбопластика і розрихлення мідного шару під час додавання до високомодульного графітованого волокна ЛУ-2 низькомодульного графітованого волокна ТГН-2м, ще у більшій мірі низькомодульного карбонізованого волокна УТМ-8, а додавання до карбопластика з будь-яким волокном фенолового паперу (сильного діелектрика) приводить до подавлення електрохімічних процесів у контакті карбопластик – сталь і затримки формування мідного шару до шляху тертя 80-100 км. Мала амплітуда коливань інтенсивностей зношування і більший часовий період характерні для мідненого вуглецевого волокна Урал-Т-15 типу МТ ($T_k=1773$ К) і масення гліцерином + 5% мідненого графіту С-1.

Другим доказом привалювання вибіркового переносу міді у механізмі зношування є те, що при терті в мастилi з міддю в будь-якій формі анізотропія властивостей орієнтованих карбопластиків впливає в меншій мірі, ніж при терті в мастилi без міді або без масення (при масенні орієнтаційні співвідношення зберігаються такими, як і при терті без масення). Але разом з тим, і в цьому випадку анізотропія властивостей у разі армування вуглецевими тканинами впливає на зношування менше, ніж при армуванні вуглецевими волокнами.

Третім доказом привалювання вибіркового переносу міді у механізмі зношування є наступне. Як видно із рис. 18 б, максимуми обопільної кореляційної функції інтенсивностей зношування карбопластика та металічного контртіла R_{xy} не співпадають для одного мастила та для одного карбопластика, але із різними вуглецевими волокнами, причому зміщення максимумів у бік малих значень часу (шляху тертя) зростає із збільшенням температури карбонізації (T_K) вуглецевого волокна і, особливо, після оміднення ВВ. Спостерігається зміна режиму вибіркового переносу міді під час впливу попередніх процесів на наступні з певним зсувом у часі. Так як час проходження рідкого мастила через контактні шпарини порівняний з періодом квантування випадкового процесу, то основною причиною зміщення максимумів R_{xy} обопільнокореляційних функцій є наявність у поверхнях спряженої пари квазірідкої міді, при цьому швидкість її течії значно менша швидкості течії рідкого мастила через контактні шпарини. Це приводить до накопичення квазірідкої міді у контактному об'ємі, що, безумовно, приводить до порушення режиму вибіркового переносу і, відповідно, підвищенню зношування.

Висновки

1. Вміст міді Cu^0 у покритті $Cu^0 - Cu_2O$ можна збільшити за рахунок багат шарового покриття по чергово за цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та за модифікованою формаль-

дегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. При захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення: Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I шар) + Cu (за цинковою технологією) (II шар) та Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар), мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар) + PbS (III шар).

3. За допомогою автокореляційних функцій показано, що зміна інтенсивності зношування карбопластика без або з мідненими вуглецевими волокнами під час мащення мастилами, які містять мідь, у часі носить автоколивальний характер, причому максимальний характер коливань припадає на початковий шлях тертя, а частота та періоди цих коливань для різних ділянок шляху тертя та мастильних матеріалів не збігаються.

4. Джерело міді у вибірково процесі за ефективністю зменшення зношування утворюють ряд: мідний комплекс з адуктом на основі моноглицидилового ефіру та поліаміну > міднений дисперсний графіт > міднене вуглецеве волокно > сполука міді з високомолекулярними жирними кислотами > сполука органічної кислоти з міддю > високодисперсна мідь з поверхнево-активними речовинами > сполука неорганічної кислоти з міддю.

Література

1. Бурга А.И., Дубкова В.А., Кобета А.В. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, Т.1. – Ярославль, 1991. – С. 45-49.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – Москва: Машиностроение, 1985. – 424 с. 7. Водородное изнашивание: с. 121-154. 18. Избирательный перенос при трении: с. 267-319.
3. Трение, изнашивание и смазка. Справочник, Кн.2 / В.В. Алисин, В.М. Асташкевич, Э.Д. Браун и др. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – Москва: Машиностроение, 1979. – 360 с. 17. Избирательный перенос: С. 23-48.
4. Повышение износостойкости на основе избирательного переноса / Под ред. Д.Н. Гаркунова. – Москва: Машиностроение, 1977. – 215с.
5. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. №1736171 (Украина) / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 від 3.10.89. Оpub. 22.01.92.
6. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук. – Київ: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431с.
7. Сіренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – т.7, № 2. – С. 274-288.
8. Шалкаускас М., Вашкалис А. Химическая металлизация пластмас. – Ленинград: Химия, 1985. – 144 с.
9. Способ химического меднения углеродных материалов: А.с. №1604862 (Украина) / МКИ С23С18/38; С23С18/54/ В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. – Заяв. №4465219 від 16.05.88. Оpub. 7.11.90. Бюл. №41. – С. 132.

10. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №3. – С. 544-550.
11. Квич М.Б., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаніка. Серія Хімія, Вип. V. – 2008. – С. 84-91.
12. Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т.25, № 1. – С. 49-53.
13. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А.Сиренко, В.П.Свидерский, В.Д.Герасимов, В.З.Никонов. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
14. Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // Вопросы химии и химической технологии. – 1991. – № 94. – С. 113-118.
15. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М. Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // Тези допов. наук.-практ. конф. «Науково-місткі технології подвійного призначення». – Київ, 1994. – с. 76.
16. Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Химия, 1963. – С. 250-254.
17. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 379-392.
18. Раецкая Ю.И. Свинец // БСЭ. – Т. 23. – 1976. – С. 77-78.
19. Андреев В.М. Свинец // Краткая химическая энциклопедия. – Москва: Химия. – 1965.
20. Поляков А.А. Роль серфинг-плёнки в избирательном переносе // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, № 1. – С. 108-112.
21. Исследование жидких смазочных материалов с медьсодержащими присадками гретерин / М.Н. Гребенюк, В.Г. Лаптева, В.В. Терегеря, В.Ф. Каплина // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, № 6. – С. 1065-1070.
22. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос в узлах трения (эффект безызносности) / Под ред. П.А. Ребиндера. – Москва: Машиностроение, 1969. – 240 с.
23. Поляков А.А. Природа и границы применения избирательного переноса // Трение и износ. – 1988. – Т. 9, № 3. – С. 473-480.
24. Николас Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – Москва, 1969.
25. Поляков С.А., Поляков А.А. Обоснование метода подбора сочетаний триботехнических материалов при использовании избирательного переноса // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 1. – С. 121-131.
26. Поляков А.А. О механизме саморегулирования при избирательном переносе // Трение и износ. – 1981. – Т. 2, № 3. – С. 467-477.
27. Пичугин В.Ф., Колесников И.М. Влияние природы металла в смазочном материале на самоорганизующиеся процессы при трении // Трение и износ. – 1987. – Т. 8, № 4. – С. 755-758.
28. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос в узлах трения. – Москва: Транспорт, 1969. – 104 с.
29. Гаркунов Д.Н., Снитковский М.М., Соломко В.А. О применении избирательного переноса в узлах трения в судовых механизмах. – Москва: ЦБНТИ Минморфлота СССР, 1975. – 34 с.
30. Избирательный перенос при трении и его экономическая эффективность: Сборник статей / К.П. Волков, Д.Н. Гаркунов, С.С. Гриденюк и др. – Москва: МДНТП им. Дзержинского, 1972. – 262 с.: С. 22-28, 40-48, 53-58, 91-103, 183-188, 209-212, 229-232.
31. Избирательный перенос при трении: Сборник статей / А.А. Поляков, Л.М. Рыбакова, Ю.С. Симаков, Н.М. Михин и др. – Москва: Наука, 1975. – 84 с.: С. 6-9, 12-24.
32. Поляков А.А., Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В. Физико-химическая механика подавление износа в явлении избирательного переноса // Докл. АН СССР, 1970. – Т. 191, № 4. – С. 821-823.
33. Поляков А.А., Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В. Проявление эффекта безызносности в условиях избирательного переноса // Сб.: Избирательный перенос в узлах трения. – Москва: МД НТП им. Дзержинского, 1971. – С. 4-8.
34. Воронов Б.Д., Шадрин В.Г. Применение избирательного переноса в узлах трения химического оборудования // Применение избирательного переноса в узлах трения машин. – Москва: Изд. ВИСМ Госстандарта СССР, 1976. – Т. 1. – С. 112-115.
35. Крагельский И.В. Исследование явления избирательного переноса при трении // Вестник АН СССР, 1975. – № 1. – С. 25-32.
36. Мюке В. Избирательный перенос рабочего материала в подшипниках скольжения // Исследования при триботехнике. – Москва: Изд-во НИИ информация по машиностроению, 1975. – С. 225-233.
37. Крагельский И.В. Трение и износ. – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с. 6. Перенос материи на контртело.

38. **Трибологія: Підручник** / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашенко, Є.В. Корбут. – Київ: НАУ-друк. – 2009. – 392 с. 7.9. Водневе зношування: с. 156-191. 8. Вибіркове перенесення: с. 192-203. – ISBN 978-966-598-609-6.
39. **Защита от водородного износа в узлах трения** / А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов, Ю.С. Симаков и др. / Под. ред. А.А. Полякова. – Москва: Машиностроение, 1980. – 136 с.: ил.
40. **Антифрикционная композиция флубон-М**: А.с. 1165048 (Украина), МКИ С08L27/18; С08K3/04 / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерський, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – №3655636. – Заявл. 24.10.83. – Зареестр. 1.03.85. – Опубл. 1985. – Бюл. №24.
41. **Химмельблау Д.** Анализ процессов статистическими методами. – Москва: Мир, 1973. – 412 с.
42. **Бендат Дж., Пирсол А.** Измерение и анализ случайных процессов. – Москва: Мир, 1974. – 478 с.
43. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т.1. – 432 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
44. **Смазочная композиция**: А.с. 1167195 (Украина), МКИ С10М33/04, С10N30/06 / Г.А. Сиренко. – Заявка № 3500693. – Заявл. 15.10.1982. – Опубл. 15.07.85. – Б.и. № 26.
45. **Антифрикционная композиция флубон-М**: А.с. 1165048 (Украина), МКИ С08L27/18, С08K3/04, С08J5/16 / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерський, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – Заявка №3655636. – Заявл. 24.10.1983. – Зарег. 1.03.85.

Сиренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кириченко Віктор Іванович – доктор педагогічних наук, професор кафедри хемії.

Свідерський Владислав Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин.

Складанюк Марія Богданівна – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.