

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

## Металізація вуглецевих волокон подвійними та потрійними мідними композиціями

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

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

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

Стаття постуила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

### Вступ

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

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

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

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

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

### I. Експериментальна частина

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

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

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

## II. Технологічна частина

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

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

З солей нікола частіше всього використовують хлориди (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) або сульфати (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), а також карбонати, ацетати, сульфонати та ін. Окрім NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, використовують такі добавки: (CH<sub>3</sub>COO)Na·3H<sub>2</sub>O, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)Na<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, лимонну, молочну, пропіонову кислоти, калій гліколят, натрій бензоат, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O та ін. для регулювання рН розчину.

Склади ніколювання містять: 6-50 г/л NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O або 22-30 г/л NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 8-70 г/л NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; 5-10 г/л (CH<sub>3</sub>COO)Na·3H<sub>2</sub>O або 45-90 г/л (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)Na<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O; 5-100 г/л інших добавок. Технологічні параметри: рН = 4-11, Т = 328-373 К. Для цих складів і технологічних параметрів досягають швидкості ніколювання 1,5-25,0 мкм/год.

**2. Відомі два види розчинів** хімічного ніколювання: кислі (рН=4-6) та лужні (рН=8-11). Експериментально виявлено, що хімічне ніколювання поверхонь діелектриків КВ, що інтенсивно активовані, з кислих розчинів протікає дуже повільно та неефективно, так як відбувається утворення металічного нікола в об'ємі розчину. Знайдено, що осаджування Ni<sup>0</sup> на карбонові волокна відбуваються з лужних розчинів, при цьому підготовка поверхні карбонізованого волокна УТМ-8, як і під час їх мідніння за формальдегідною технологією, має значний вплив на подальший процес ніколювання.

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

### (1) підготовка поверхні:

- обезжирювання у лужному розчині (30% NaOH) 500 мл на протязі 10-15 хв.;
- хімічне розтравлення поверхні розчином: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80% конц.) – 300 мл + HF (40% конц.) – 150 мл на протязі 5-10 хв.;

- сенсibiliзація у розчині NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (150 г/л) за 363 К на протязі 5-10 хв.;

- кожну операцію завершували фільтруванням та промивкою водою на фільтрі;

### (2) власне ніколювання:

#### а) склад розчину ванни:

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: 15-50 г/л (оптимально 30 г/л);

винна кислота: 20-60 г/л (35 г/л);

NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>: 20-60 г/л (35 г/л);

NH<sub>4</sub>Cl: 15-50 г/л (30 г/л);

NH<sub>4</sub>OH (25% конц.): до рН=8,5-9,5 (рН=9,0);

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

#### б) технологія:

- в 1 л розчину, який містив NiCl<sub>2</sub>, винну кислоту, NH<sub>4</sub>Cl, вносили 20 г КВ з попередньою свіжо приготовленою поверхнею за (1);

- нагрівали розчин до 370±2 К і під час перемішування (нагрітий до 358±5 К) додавали насичений розчин NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> частками на протязі 2,0-2,5 год.;

- далі вводили алільну похідну сполуку;

- далі за 310±2 К вводили NH<sub>4</sub>OH, підтримуючи рН=9,0±0,5 розчину;

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

- потім розчин з КВ з (Ni<sup>0</sup>+P)-покриттям фільтрували, промивали водою та ацетоном на фільтрі та висушували за 323±10 К.

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

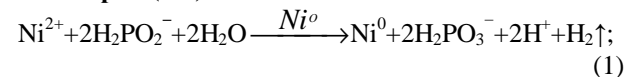
У вище наведених складах розчину та технології, покриття на КВ уявляє собою стоп (Ni<sup>0</sup>+P), який містить до 3-12% (у лужних розчинах з рН=8-9 – 3-7%) Р – у вигляді перенасиченого твердого розчину фосфору в ніколі кристалічної будови.

Привіс покриття (Ni<sup>0</sup>+P) досягав 25-75% мас. від маси карбонового волокна.

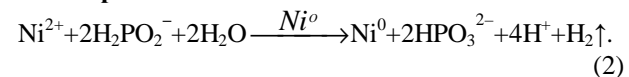
### 4. Хімізм процесу ніколювання з гіпофосфітним відновником.

Гіпофосфіт відновлює йони Ni<sup>2+</sup> за рН розчину більше 3. Реакції відновлення можна записати у загальному вигляді так:

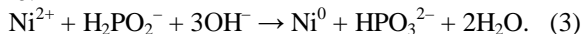
#### • за рН≤(1-3):



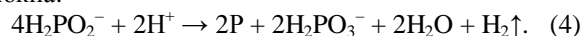
#### • за рН≥6:



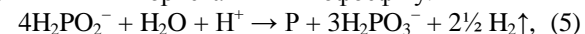
У **сильнолужних розчинах** у реакції відновлення гіпофосфіт використовується з високою ефективністю:



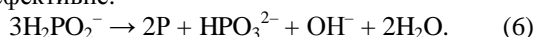
Гіпофосфіт витрачається також на утворення фосфору, який включається у вигляді стопу (Ni<sup>0</sup>+P) у покриття на поверхні карбонізованого вуглецевого волокна:



З високою ймовірністю можлива реакція з менш ефективним використанням гіпофосфіту:



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



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

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

#### 6. Хімічне свинцювання.

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

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

**II. Хімічне свинцювання** здійснювали за такою технологією:

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

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

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

4) фільтрували та промивали на фільтрі:

а) 200-350 мл льодовою оцтовою кислотою;

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

в) ацетоном;

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

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

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

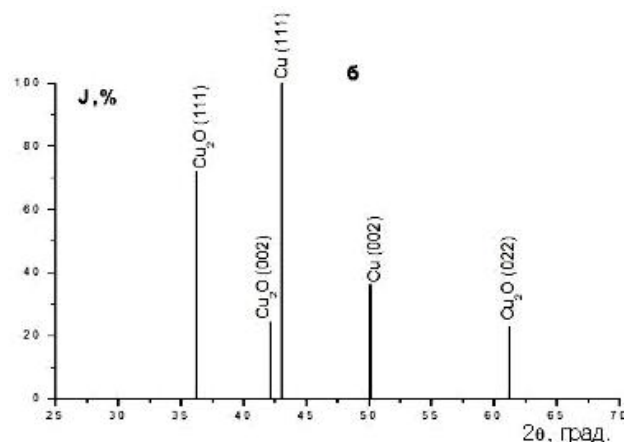
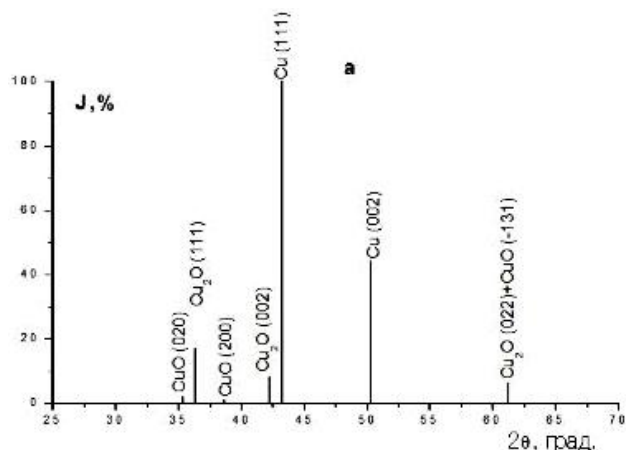
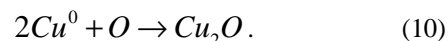
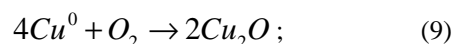
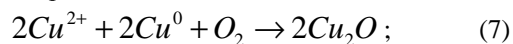
### III. Результати та обговорення

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

#### 1. Формальдегідна технологія мідніння.

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

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



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

Як видно з рис. 1б, для двошарового покриття на карбонізованому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до  $\text{CuO}$ , але вміст  $\text{Cu}_2\text{O}$  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:  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає  $\text{Cu}^0$  ( $J_3 = 100\%$  для  $2\theta_3 = 43,056$  град.;  $J_4 = 36\%$  для  $2\theta_4 = 50,150$  град.) та  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_1 = 72\%$  для  $2\theta_1 = 36,206$  град.;  $J_2 = 24\%$  для  $2\theta_2 = 42,100$  град.;  $J_5 = 23\%$  для  $2\theta_5 = 61,193$  град.). Сталі ґратки фази  $\text{Cu}^0$ : а, б, с =  $0,36352(2)$  нм;  $\gamma = 90$  град.; фази  $\text{Cu}_2\text{O}$ : а, б, с =  $0,42832(21)$  нм;  $\gamma = 90$  град.

## 2. Цинкова технологія мідніння.

Як видно із дифрактограми карбонізованого волокна УТМ-8 (рис. 2), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) мідними шарами за цинковою технологією мідніння, фазовий склад є такий:  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002) +  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбиття для  $\text{Cu}^0$ .

Так, для одношарового покриття І(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2а) максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 36,264$  град.;  $J_1 = 14\%$  для  $2\theta_1 = 29,420$  град.;  $J_3 = 28\%$  для  $2\theta_3 = 42,156$  град.;  $J_6 = 4\%$  для  $2\theta_6 = 61,217$  град.), а для  $\text{Cu}^0$  інтенсивність піків була менша ( $J_4 = 22\%$  для  $2\theta_4 = 43,162$  град.;  $J_5 = 9\%$  для  $2\theta_5 = 50,295$  град.). Сталі ґратки становили: для  $\text{Cu}_2\text{O}$  а, б, с =  $0,42762(18)$  нм,  $\gamma = 90$  град.; для  $\text{Cu}^0$  а, б, с =  $0,36244(4)$  нм,  $\gamma = 9$  град.

Для двошарового покриття І(ц)+ІІ(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2б) максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}^0$  ( $J_4 = 100\%$  для  $2\theta_4 = 43,171$  град.;  $J_5 = 45\%$  для  $2\theta_5 = 50,302$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с =  $0,36253(4)$  нм,  $\gamma = 90$  град., а для  $\text{Cu}_2\text{O}$  інтенсивність піків була менша ( $J_1 = 1\%$  для  $2\theta_1 = 29,417$  град.;  $J_2 = 28\%$  для  $2\theta_2 = 36,262$  град.;  $J_3 = 8\%$  для  $2\theta_3 = 42,154$  град.;  $J_7 = 8\%$  для  $2\theta_7 = 61,219$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с =  $0,42808(18)$  нм,  $\gamma = 90$  град.

Для тришарового покриття І(ц)+ІІ(ц)+ІІІ(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2в) максимальна інтенсивність піків також відповідала  $\text{Cu}^0$  ( $J_4 = 100\%$  для  $2\theta_4 = 43,156$  град.;  $J_5 = 42\%$  для  $2\theta_5 = 50,288$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с =  $0,36263(5)$  нм,  $\gamma = 90$  град. Для  $\text{Cu}_2\text{O}$  інтенсивність піків була менша ( $J_1 = 3\%$  для  $2\theta_1 = 29,423$  град.;  $J_2 = 71\%$  для  $2\theta_2 = 36,266$  град.;  $J_3 = 20\%$  для  $2\theta_3 = 42,148$  град.;  $J_6 = 22\%$  для  $2\theta_6 = 61,216$  град.) (рис. 2в) зі сталими ґратки: а, б, с =  $0,42857(8)$  нм,  $\gamma = 90$  град.

Таким чином, вміст фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією, що пов'язано з такими процесами:

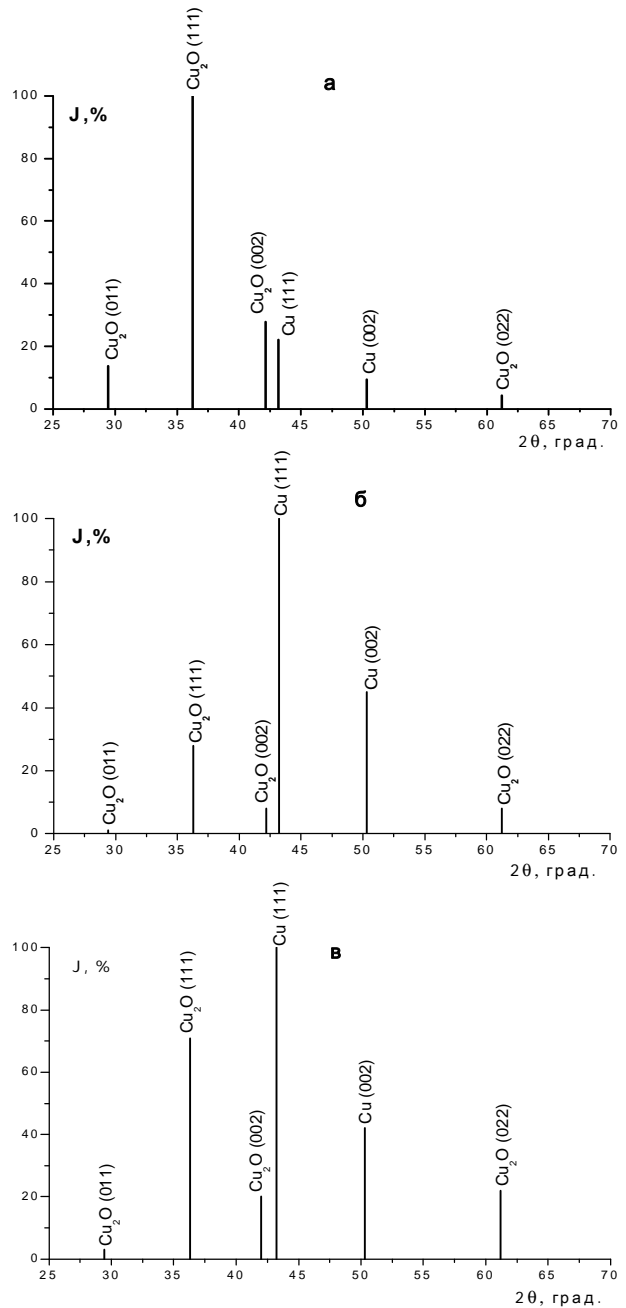
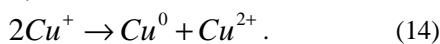
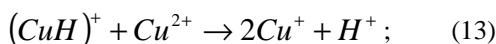
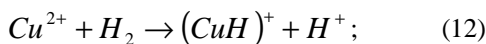
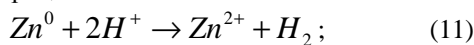


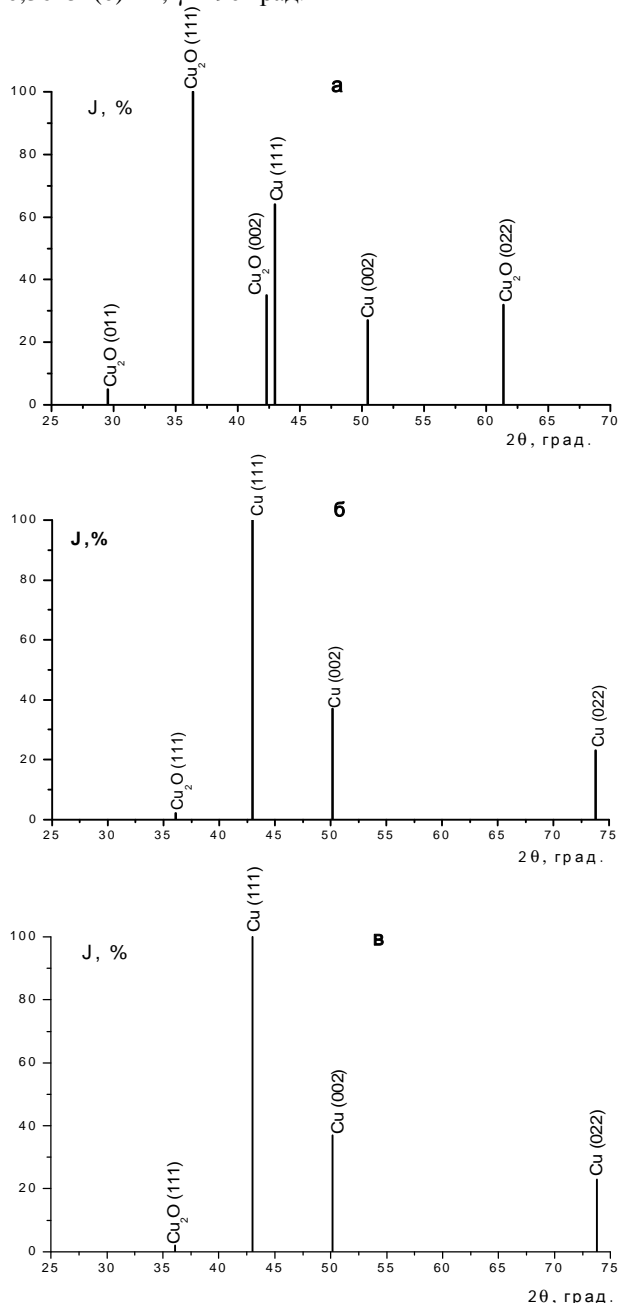
Рис. 2. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) мідними шарами за цинковою технологією.

## 3. Відновлення міді за двома технологіями покриття на підкладці $\text{Ni}^0+\text{P}$ .

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

Як видно з рис. 3а, для двошарового покриття ІІ(мф)+ІІІ(ц) на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (перший шар), яке утворене за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями, зменшується вміст фази  $\text{Cu}^0$  і збільшується вміст фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  порівняно з двошаровим покриттям тільки за

формальдегідною (рис. 1б) або цинковою (рис. 2б) технологіями. Фази склалися (рис. 3а) з  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 011, 111, 002, 022) та  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_1 = 5\%$  для  $2\theta_1 = 29,554$  град.;  $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 36,408$  град.;  $J_3 = 35\%$  для  $2\theta_3 = 42,298$  град.;  $J_6 = 32\%$  для  $2\theta_6 = 61,370$  град.) (рис. 3а) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42694(3) нм,  $\gamma = 90$  град., а для  $\text{Cu}^0$  інтенсивність піків була менша ( $J_4 = 64\%$  для  $2\theta_4 = 43,310$  град.;  $J_5 = 27\%$  для  $2\theta_5 = 50,440$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36154(0) нм,  $\gamma = 90$  град.



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

Як видно з рис. 3б, для двохшарового покриття  $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{мф})$  на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (перший шар), яке утворено за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями, домінує фаза  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ( $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2=43,031$  град.;  $J_3= 37\%$  для  $2\theta_3 = 50,152$  град.;  $J_4 = 23\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36303(16) нм,  $\gamma = 90$  град. На дифрактограмі (рис. 3б) виявлений лише один пік малої інтенсивності  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111) ( $J_1 = 2\%$  для  $2\theta_1 = 36,128$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,43025(0) нм,  $\gamma = 90$  град. Порівняння даних (рис. 3а та рис. 3б) явно підтверджує, що відновлення  $\text{Cu}^0$  відбувається, якщо покриття волокна з підкладкою  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (перший шар) здійснюється у послідовності нанесення шарів:  $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{мф})$ , ніж  $\text{II}(\text{мф})+\text{III}(\text{ц})$ .

Якщо карбонізоване волокно УТМ-8 з підкладкою  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (перший шар) покрито ще трьома шарами (другий і третій шари – за цинковою, а четвертий – за модифікованою формальдегідною технологіями)  $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{ц})+\text{IV}(\text{мф})$ , то вміст фази  $\text{Cu}^0$  ще більше зростає (рис. 3в), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 3б: домінує фаза  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ( $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 43,031$  град.;  $J_3 = 37\%$  для  $2\theta_3 = 50,152$  град.;  $J_4 = 23\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$  град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36292(16) нм,  $\gamma = 90$  град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111) ( $J_1=2\%$  для  $2\theta_1 = 36,128$  град.) зі сталими ґратки: а = 0,43025(0) нм, б, с = 0,42985(0) нм,  $\gamma = 90$  град.). Таким чином, чергування покриття КВ з підкладкою  $\text{Ni}^0+\text{P}$  (перший шар) мідно за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення  $\text{Cu}_2\text{O}$ : домінує тільки фаза  $\text{Cu}^0$ .

Якщо карбонізоване волокно з підкладкою  $\text{Ni}^0+\text{P}$  покрито чотирма шарами  $\text{II}(\text{ц})+\text{III}(\text{ц})+\text{IV}(\text{ц})+\text{V}(\text{мф})$  (перший шар  $\text{Ni}^0+\text{P}$ , наступні три шари – за цинковою технологією, а п'ятий шар – за модифікованою формальдегідною технологією), то практично  $\text{Cu}_2\text{O}$  повністю відновлюється: абсолютно домінує фаза  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю  $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 43,031$  град.;  $J_3 = 47\%$  для  $2\theta_3 = 50,302$  град.;  $J_4 = 23\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$  град. та  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111) із інтенсивністю  $J_1=1\%$  для  $2\theta_1=36,128$  град.

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

## Висновки

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

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

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

багатошарового мідного покриття позачергово за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями повністю відновити з  $\text{Cu}_2\text{O}$  мідь  $\text{Cu}^0$ .

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

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

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

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

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

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

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

## **Metallization of Carbon Fibers by Double and Triple Copper Composition**

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

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

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