
МЕХАНИКА МАШИН

УДК 620.22-022.532

**МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК
В ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ****© 2021 г. Р. Ф. Ганиев¹, Т. П. Дьячкова², Ю. В. Литовка^{2,*}, М. Насрауи²,
В. А. Нестеров³, К. И. Сыпало⁴, С. Л. Чернышев⁴**¹ *Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия*² *Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия*³ *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва, Россия*⁴ *Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия***e-mail: polychem@list.ru*

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.

После доработки 08.08.2021 г.

Принята к публикации 24.08.2021 г.

В результате исследования выявлена тенденция увеличения микротвердости хромового покрытия путем добавления углеродных наноматериалов (наноалмазов, однослойных и многослойных нанотрубок, оксида графена) в стандартный электролит хромирования, как по отдельности, так и в виде смеси. Показана корреляция между микротвердостью модифицированного хромового покрытия и установленной на основании анализа спектров комбинационного рассеяния степенью дефектности углеродного наноматериала, добавляемого в гальванический электролит.

Ключевые слова: хромовое гальваническое покрытие, наноалмазы, одностенные углеродные нанотрубки, многостенные углеродные нанотрубки, оксид графена, механизм влияния на микротвердость

DOI: 10.31857/S0235711921060079

Узлы трения в двигателях, трансмиссиях и ходовой части различных машин и агрегатов работают в экстремальных условиях. Это предопределяет высокий износ пар трения. Для повышения долговечности работы узлов трения можно использовать подход, основанный на изготовлении деталей, входящих в пары трения, из высокопрочных материалов. Однако этот вариант приводит к резкому удорожанию конструкции и используется достаточно редко.

Альтернативой является использование износостойких покрытий на детали, изготовленных из общедоступных (соответственно, недорогих) материалов – черной стали, алюминия и т.д. Покрытие можно получить ионно-плазменным напылением [1], лазерной наплавкой [2], гальваническим способом [3] и другими методами. Весьма перспективным является применение нанодобавок в составе покрытий. Так, введение наночастиц карбида тантала в состав покрытия, полученного лазерной наплавкой, способствует повышению износостойкости в 4–6 раз [2]. Нанодобавки в гальванические покрытия никелем и хромом увеличивают микротвердость μ на 23% [4].

Среди известных методов получения покрытий, наиболее рентабельным является гальванический. Для повышения микротвердости и, как следствие, износостойкости деталей в большинстве случаев используют хромовое гальваническое покрытие. Если твердость стали Ст20 составляет 167 кг/мм², то микротвердость традиционного хромо-

вого гальванического покрытия имеет значение 750–900 кг/мм². Однако микротвердость и износостойкость традиционного хромового покрытия уже не удовлетворяет современным требованиям машиностроительной индустрии. В настоящее время активно развивается направление использования нанокремниевых добавок в электролиты хромирования.

Для модификации хромового покрытия ранее уже применялись наноалмазы [4–6], многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) [7]; одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) [7]; оксид графена (ГО) [7–9]. Использование всех перечисленных нанодобавок имело существенный положительный эффект с позиций влияния на свойства гальванических покрытий. Параметр микротвердости сформированного хромового покрытия увеличивался при добавлении: наноалмазов на 23% [4–6, 10, 11]; МУНТ – на 20% [7, 10, 11]; ОУНТ – на 0.6% [7, 10, 11]; ГО – на 24% [7, 8, 10, 11]. Значительное увеличение сопротивления поляризации и снижение скорости коррозии наблюдалось для композиционных покрытий цинк–оксид графена по сравнению с чистым покрытием цинком [8].

В ряде источников сообщается о достижении эффекта синергизма при сочетании различных форм углеродных наноструктур с позиций влияния на трибологические характеристики смесей [9], механические и электрофизические свойства полимерных [10] и металлических [11] композитов.

Наше предположение о том, что следует ожидать взаимного усиления влияния компонентов смесей углеродных наноматериалов (наноалмазов, одно- и многостенных углеродных нанотрубок, оксида графена) на свойства гальванических покрытий, были подтверждены экспериментально [7]. Результаты проведенных исследований по влиянию модифицирования углеродными наноструктурами и смесями на их основе на микротвердость μ гальванических хромовых покрытий представлены на рис. 1.

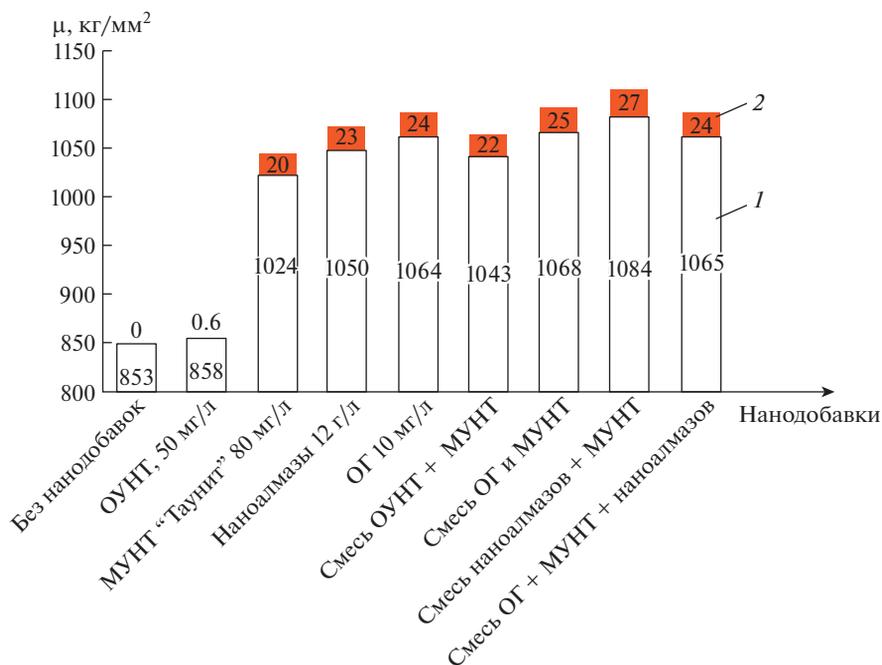


Рис. 1. Величина микротвердости хромового покрытия, сформированного после введения в электролит добавок различных углеродных наноматериалов [7]: 1 – микротвердость хромового гальванического покрытия; 2 – относительное значение, %.

Наиболее качественные наномодифицированные покрытия формируются при условии максимально однородного распределения ультрадисперсных частиц наполнителя в электролите. Этого можно достичь различными способами: **1)** обработка ультразвуком смеси электролита с наноуглеродным модификатором [7]. Это наиболее распространенный метод, применяемый в лабораторных исследованиях, однако он трудно применим в крупномасштабном промышленном производстве; **2)** использование “растворимых” шипучих таблеток [7], для изготовления которых при давлении 32 кг/мм^2 запрессовывалась смесь углеродного наноматериала с ПАВ (поливинилпирролидоном), гидрокарбонатом натрия (NaHCO_3) и лимонной кислотой. Диспергирование агломератов нанодобавок осуществляется под воздействием углекислого газа, выделяющегося при взаимодействии гидрокарбоната натрия с лимонной кислотой в водной среде. Достижение состояния высокодисперсного метастабильного коллоида осуществлялось за счет использования поверхностно-активного вещества; **3)** применение регулируемого волнового воздействия [13]. Данный метод является эффективным, однако в настоящее время отсутствует серийно выпускаемое оборудование для волновой обработки электролита.

Причины повышения микротвердости при добавлении в гальванические электролиты добавок углеродных наноматериалов до настоящего времени не объяснены. Однако это является важным вопросом, поскольку вскрытие факторов, управляющих процессом, позволяет добиться регулируемого изменения свойств гальванических покрытий в заданном диапазоне.

Целью статьи является выявление механизма воздействия добавок углеродных наноматериалов в гальванические электролиты на микротвердость и, как следствие, на износостойкость хромовых покрытий.

Согласно [14], механизм воздействия наноалмазов на свойства покрытия, заключается в следующем. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза, имеющие средние размеры 4–6 нм, будучи включенными в покрытия, являются микробарьерами на пути микротрещин, дефектов и дислокаций в покрытиях, что приводит к упрочнению материала. Наличие в покрытии чрезвычайно развитых по площади областей со сформированными прочными химическими связями пограничных слоев “металл–алмаз” обеспечивает не только износостойкость, но и повышенную микротвердость. Благодаря внедрению наноалмазов в кристаллическую решетку металлов получается композитное электрохимическое покрытие, которое обладает улучшенными характеристиками по сравнению с исходными металлами.

Мы полагаем, что дефекты графеновых слоев углеродных наноструктур (ОУНТ, МУНТ и GO), которые представляют собой атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, при формировании гальванических покрытий являются центрами кристаллизации. За счет этого при увеличении количества дефектов размер формирующихся кристаллов уменьшается [7], следствием чего является повышение микротвердости.

Для оценки степени дефектности графеновых слоев углеродных наноматериалов традиционно используют данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). В спектрах комбинационного рассеяния ОУНТ, МУНТ и GO наблюдаются характерные моды: G (при рамановском сдвиге $1500\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями sp^2 -гибридизованных атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$), связанная с наличием атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации [15]. Значение соотношения интенсивностей I_{int} этих мод (iD/iG) используют для оценки степени дефектности графеновых слоев углеродных наноструктур [16].

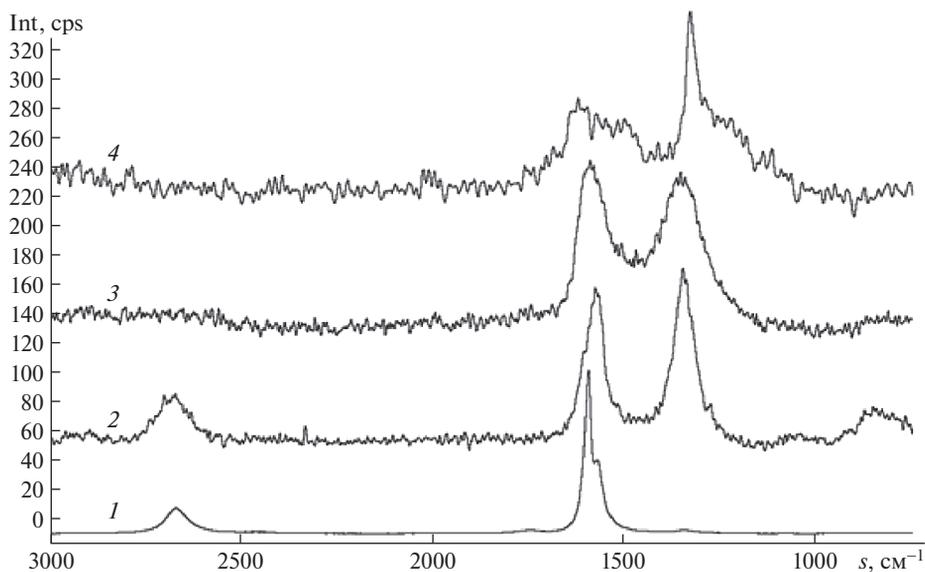


Рис. 2. Характерные спектры комбинационного рассеяния: 1 – ОУНТ; 2 – МУНТ “Таунит”; 3 – оксида графена; 4 – наноалмазов.

В рамках настоящего исследования спектры КР углеродных наноматериалов фиксировались на рамановском микроскопе (Thermo Scientific DXR Raman microscope) при длине волны возбуждающего лазера 532 нм.

Полученные спектры комбинационного рассеяния ОУНТ, МУНТ, ГО и наноалмазов представлены на рис. 2, где ось абсцисс – сдвиг s .

Во всех случаях обнаруживаются пики D и G различной интенсивности. При этом для МУНТ и ГО они имеют примерно одинаковую площадь и высоту. На спектре комбинационного рассеяния ГО имеется наплыв между пиками D и G, который обусловлен высоким содержанием кислородсодержащих групп, связанных, в том числе, с sp^3 -атомами углерода.

Пик G на рамановском спектре ОУНТ практически отсутствует, что свидетельствует о низкой степени дефектности материала и правильной структуре его графеновых слоев. На спектре КР наноалмазов, напротив, более ярко выраженным является пик D, что вполне объяснимо, ведь в узлах кристаллической решетки алмаза находятся sp^3 -гибридизованные атомы углерода, sp^2 -атомы в этом случае скорее представляют собой нарушения правильной структуры алмаза. Они могут присутствовать, например, в составе оболочки, которая формируется на поверхности наноалмаза.

Согласно данным, представленным в табл. 1, использованные углеродные наноматериалы по возрастанию степени дефектности можно расположить в следующем порядке: ОУНТ < ГО < МУНТ < наноалмазы.

Это, в принципе, согласуется с представлениями о структурно-морфологических особенностях таких материалов.

В табл. 2 приведены микротвердости хромового гальванического покрытия, полученные при использовании в качестве модификатора всех представленных форм углеродных наноматериалов.

Таблица 1. Данные спектров комбинационного рассеяния для использованных в качестве модификаторов углеродных наноматериалов

Наименование наноматериала	Положение пика G, см ⁻¹	Положение пика D, см ⁻¹	iD/iG
ОУНТ "Tuball"	1592.41	1345.31	0.024
Оксид графена	1587.36	1355.51	0.926
МУНТ "Таунит"	1573.65	1346.79	1.228
ДНА-Тетрил 430-2-Ар	1617.19	1327.13	2.174

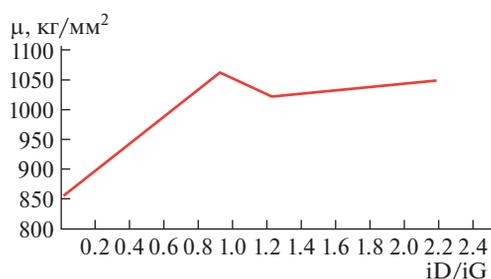
Таблица 2. Результаты экспериментов по определению микротвердости хромового покрытия, модифицированного различными типами углеродных наноматериалов

Наномодификатор	Микротвердость хромового гальванического покрытия, кг/мм ²
Стандартный электролит без нанодобавок	853
ОУНТ "Tuball", 50 мг/л	858
МУНТ "Таунит" 80 мг/л	1024
Оксид графена, 10 мг/л	1064
Наноалмазы ДНА-Тетрил 430-2-Ар, 12 г/л	1050

Совместный анализ табл. 1, 2 позволяет изобразить полученные данные в виде рис. 3. Значение соотношения iD/iG у МУНТ, ГО и наноалмазов существенно больше, чем у ОУНТ. Этот результат хорошо согласуется с результатами измерения микротвердости.

Полученные данные подтверждают высказанное ранее предположение о том, что увеличения микротвердости хромового покрытия происходит, в том числе, за счет появления дополнительных центров кристаллизации на дефектах углеродных наноматериалов.

При использовании смеси наноматериалов, наилучший результат получен при использовании сочетания наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1), что объясняется одновременно двумя причинами: 1) внедрением наноалмазов в кристаллическую решетку металлов; 2) появлением дополнительных центров кристаллизации на дефектах многослойных углеродных нанотрубок.

**Рис. 3.** Зависимость микротвердости модифицированных гальванических хромовых покрытий от показателя iD/iG.

Выводы. В результате исследования выявлена тенденция к увеличению микротвердости хромового покрытия путем добавления углеродных наноматериалов (наноалмазов, однослойных и многослойных нанотрубок, оксида графена) в стандартный электролит хромирования, как по отдельности, так и в виде смеси.

В статье предложена гипотеза, что дефекты на поверхности МУНТ, ОУНТ и оксида графена являются дополнительными центрами кристаллизации частиц формирующегося гальванического покрытия. С ростом дефектности используемых в качестве модификаторов углеродных наноструктур размер кристаллитов уменьшается, из-за чего увеличивается микротвердость покрытия.

На основании сопоставления данных спектроскопии комбинационного рассеяния используемых нанокремниевых модификаторов и механических характеристик композитных покрытий показана корреляция показателей дефектности iD/iG с величиной микротвердости хромового покрытия, что позволило подтвердить высказанную гипотезу.

При использовании смеси наноматериалов, наилучший результат получен при использовании сочетания наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок. Это объясняется влиянием двух механизмов: внедрения наноалмазов в кристаллическую решетку металлов и появления дополнительных центров кристаллизации на дефектах многослойных углеродных нанотрубок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Д.А., Васильева А.В. Струйные технологии в машиностроении: монография. М-во образования и науки Рос. Федерации, С.-Петербург. гос. ун-т сервиса и экономики (СПбГУСЭ). СПб.: Изд-во СПбГУСЭ, 2010. 147 с.
2. Бирюков В.П., Петровский В.Н., Мурзаков М.А., Фишков А.А. Влияние нанокарбидов тугоплавких металлов на трибологические свойства покрытий при лазерной наплавке // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2015. № 6. С. 70.
3. Мельников Л.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991. 384 с.
4. Целуйкин В.Н. О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий. Обзор // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 171.
5. Александрова Г.С., Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Гмысин Е.В. Об осаждении хрома в присутствии модифицированных бором детонационных наноалмазов в стандартном электролите хромирования // Химическая промышленность. 2016. Т. 93. № 1. С. 15.
6. Vinokurov E.G. et al. Synthesis and properties of inorganic composite coatings containing detonation nanodiamonds // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 4. P. 480.
<https://doi.org/10.1134/S2070205114040194>
7. Литовка Ю.В., Насрауи М. Хромовые гальванические покрытия, модифицированные комбинацией углеродных наноматериалов. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. 42 с.
8. Rekha M.Y., Chandan S. Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings // Corrosion Science. 2019. V. 152. P. 234.
9. Wang B., Fu Q., Liu Y. et al. The synergy effect in tribological performance of paper-based composites by MWCNT and GNPs // Composites Part B: Engineering. 2019. V. 159. P. 378.
10. Yang X., Wang Z., Xu M. et al. Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet // Materials & Design. 2013. V. 44. P. 74.
11. Rashad M., Pan F., Tan A., Asif M. et al. Synergetic effect of graphene nanoplatelets (GNPs) and multi-walled carbon nanotubes (MW-CNTs) on mechanical properties of pure magnesium // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 603. P. 111.

12. *Опарин Е.М.*, РФ Патент 2088689 МПК С23С18/00, 1997.
13. *Алдошин С.М., Бадаמיшина Э.Р., Грищук А.А., Тарасов А.Е., Эстрин Я.И., Ганиев Р.Ф., Ганиев С.Р., Касилов В.П., Курмиев Д.В., Пустовгар А.П.* Исследование влияния способов диспергирования одностенных углеродных нанотрубок на свойства нанокompозитов на основе эпоксидной смолы // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2015. № 3. С. 96.
14. *Рыжов Е.В., Кощев Ю.Л., Марусина Т.М., Кузнецов С.А., Белоногов А.С.* Наноалмазы в гальванических хромовых покрытиях // Мир гальваники. 2009. № 3. С. 5.
15. *Keszler A.M., Nemes L., Ahmad S.R., Fang X.* Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy – A case study of multiwalled and singlewalled samples // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. V. 6. № 4. P. 1269.
16. *Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Vilani C., Moutinho M.V.O., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene // Carbon. 2010. V. 48. P. 1592.