

УДК 621.762.3.(088.8)

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, Л.Я. Мідак

Структура та фазовий склад поверхневих плівок карбонового волокна, омідненого в присутності PbS

*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

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

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

Стаття постуила до редакції 07.09.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Відомо [1], що мідні покриття збільшують теплофізичні властивості карбонових волокон, а наявність у таких волокнах розгалуженої поверхні може сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування суміжної пари [2-4]. Ефект відновлення та переносу міді спостерігається при терті металічних пар в гліцерині, перфторполіефірах, полігліколях, мінеральних оливах? воді, що дає майже беззносну пару [2,4].

Карбонові волокна, що отримані за ХМА - технологією [5,6], будуть більше придатні оксидативним процесам при мідненні, ніж за звичайною.

Відома технологія [7] міднення графітованих поверхонь шляхом відновлення йонів міді (II) з водних розчинів сірчаної кислоти міді формальдегідом CH_2O у присутності лугу - тартрату натрію-калію.

У [8,9] показано, що на поверхні карбонізованого волокна, омідненого за формальдегідною технологією [7,8] утворюються шари $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$. У [8,10] такі волокна введено у композиційні матеріали на основі ПТФЕ, що привело до значного збільшення зносостійкості полімерного композиту при терті по сталених поверхнях.

Для захисту Cu^0 в покритті від окиснення і, таким чином, забезпечення механізму вибіркового переносу міді при терті та зношуванні, запропоновано модифікація формальдегідної технології [6,9] або додавання в композиційний матеріал V_2O_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [10].

У роботі [9] вивчено фазовий склад оміднених поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією (Ф) [7],

модифікованою формальдегідною технологією (МФ) [6,9] та цинковою технологією (Zn) [11-13] металізації карбонових волокон. Показано [9], що за модифікованою технологією одношарове покриття має склад $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$, двошарове - $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$, при цьому частка Cu^0 в покритті суттєва, а за цинковою технологією одношарове покриття має склад $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}^0$ (з малим вмістом міді) і лише у дво- і тришаровому покритті вміст міді Cu^0 зростає, але значною залишається частка Cu_2O . У цій же роботі показано також, що вміст міді Cu^0 у покритті $\text{Cu}^0 - \text{Cu}_2\text{O}$ можна збільшити за рахунок двошарового покриття почергово цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями.

Мета роботи полягала у дослідженні зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонового волокна міддю в присутності PbS.

I. Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8 та текарм без і з покриттям міддю. Волокна отримані за близькими технологіями з різних органічних волокон, шляхом просочення гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з подальшим відпаленням за $723 \pm 20 \text{ K}$ в CH_4 та за $1123 \pm 50 \text{ K}$ в CH_4 без відмивки після 723 K (УТМ-*) та з відмивкою після 723 K (текарм). Отримані карбонізовані тканини піддавали порізці на шматки від 4×4 до $6 \times 6 \text{ см}$ і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами при 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117 с^{-1}) протягом $\sim 3,3 \text{ хв.}$ до

насищеної густини $\sim 400-600 \text{ кг/м}^3$. Карбонові волокна мали масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла або гама – розподіл за довжинами в межах 20-1000 мкм [10].

Фазовий склад поверхневих шарів дисперсних волокон досліджували шляхом рентгенографічної зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи Cu K_α -випромінювання.

Рентгенограми волокон знімали на установці УРС-60 в хромовому нефільтрованому K_α – випромінюванні методом Дебая – Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3 мм).

II. Результати та обговорення

1. Карбонове волокно

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонового волокна текарм.

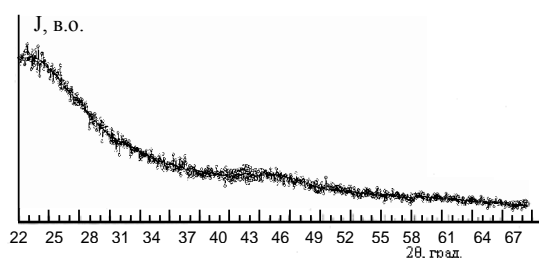


Рис. 1. Дифрактограма карбонового волокна текарм після 3,3 хв. дроблення в МРП-1.

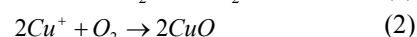
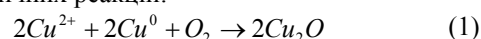
Як видно з рис.1, для непокритого карбонового волокна текарм спостерігається рентгеноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [6] для карбонового волокна УТМ-8. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається невелика рентгенівська упорядкованість шарів з параметрами: $d(002) = 0,386 \text{ нм}$ і $L(002) = L_c = 0,614 \text{ нм}$. 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 карбонове волокно має значний вміст аморфної фази Карбону.

2. Мідне покриття карбонового волокна за формальдегідною та цинковою технологіями

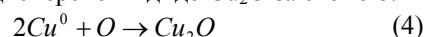
При мідненні високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА – технологією, проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню волокна, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні окислально-відновні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

Рентгенограми карбонового волокна текарм, що знімали на установці УРС-60, показували на рентгеноаморфний характер об'єкта дослідження. А рентгенограми цього ж волокна, яке покрито міддю за відомою формальдегідною технологією [7], 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).

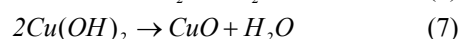
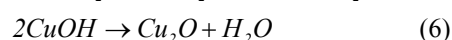
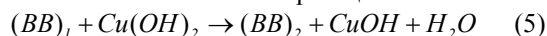
На стадії міднення за формальдегідною технологією [7] утворюються Cu_2O і CuO внаслідок як відновлення Cu^0 в об'ємі розчину міднення, так і внаслідок окиснення поверхні міді на волокні за схемами хімічних реакцій:



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

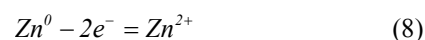


Поверхня карбонізованого волокна, яка має поверхневі групи вуглеводнів (ВВ), при контакті з розчинами міднення, може приводити до утворення Cu_2O і CuO за схемою хімічних реакцій:



Модифікацією формальдегідної технології [8-13] вдалося зменшити (для одношарового покриття) або зовсім усунути (для двошарового покриття) утворення CuO і збільшити вміст Cu^0 в покритті, при цьому вміст Cu_2O в покритті теж зростає зі збільшенням кількості покриття на волокні.

За цинковою технологією [9,11-13] більшість недовіків модифікованої формальдегідної технології [8-10] можуть бути усунені, якщо відновлення йонів міді проводити цинковим порошком у сірчаноокислому розчині. Розроблена технологія полягає в тому, що карбонові волокна обробляють у розчині, який містить 20-40 г/л CuSO_4 , 0,05-0,2 г/л ZnSO_4 , 18-35 г/л H_2SO_4 (конц.) [9,11-13]. За цієї технологією відбувається розчинення цинку з перетворенням його атомів Zn^0 на йони Zn^{2+} , (тобто відбувається процес окисації), а вивільнені електрони переходять до Cu^{2+} , відбувається розрядження катіонів Купруму (процес відновлення), що супроводжується виділенням металічної міді. Сумарна окислально-відновна реакція відбувається за схемою:



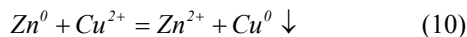
Таблиця 1

Залежність параметрів (сталих) ґраток від технології металізації карбонових волокон

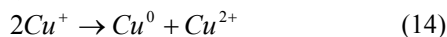
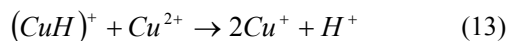
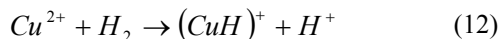
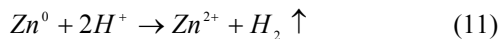
Технологія**	Тип КВ	Сталі ґратки, нм							
		Cu ⁰				Cu ₂ O			
		нм			град.	нм			град.
		а	б	с	γ	а	б	с	γ
КВ+Cu ⁰ (мф)	УТМ-8	0,36271	0,36271	0,36271	90	0,42803 0,46840*	0,42803 0,51290*	0,42803 0,34250*	90 99,5*
КВ+Cu ⁰ (мф)+Cu ⁰ (мф)	УТМ-8	0,36352	0,36352	0,36352	90	0,42832	0,42832	0,42832	90
КВ+Cu ⁰ (Zn) з об'єму	-	0,36189	0,36189	0,36189	90	0,42729	0,42729	0,42729	90
КВ+Cu ⁰ (Zn)	УТМ-8	0,36244	0,36244	0,36244	90	0,42762	0,42762	0,42762	90
КВ+Cu ⁰ (Zn)+Cu ⁰ (Zn)	УТМ-8	0,36253	0,36253	0,36253	90	0,42808	0,42808	0,42808	90
КВ+Cu ⁰ (Zn)+Cu ⁰ (Zn)+Cu ⁰ (Zn)	УТМ-8	0,36263	0,36263	0,36263	90	0,42857	0,42857	0,42857	90
КВ+Cu ⁰ (мф)+ Cu ⁰ (Zn)	УТМ-8	0,36154	0,36154	0,36154	90	0,42694	0,42694	0,42694	90
КВ+Cu ⁰ (Zn)+Cu ⁰ (мф)	УТМ-8	0,36303	0,36303	0,36303	90	0,42985	0,43025	0,43025	90
КВ+Cu ⁰ (Zn)+ Cu ⁰ (Zn)+Cu ⁰ (мф)	УТМ-8	0,36292	0,36292	0,36292	90	0,43025	0,42985	0,42985	90
КВ+Cu ⁰ (Zn)+ Cu ⁰ (Zn)+Cu ⁰ (мф)	Текарм	0,36273	0,36273	0,36273	90	0,42859	0,42859	0,42859	90

* CuO

** (мф) – модифікована формальдегідна технологія; (Zn) – цинкова технологія



Ефект досягається за рахунок відновлення Cu⁰ цинком за контактним-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 [11]. Схему хімічних рівнянь за цією технологією можна представити таким чином:



Рівняння (11)-(14) вказують на багатостадійність механізму міднення за цинковою технологією, що веде до зниження енергії активації процесу і, відповідно, до зниження оптимальної температури міднення.

За цинковою технологією вдалося збільшити вміст Cu⁰ і зменшити Cu₂O при зростанні кількості шарів покриття [9] та отримати над дрібнокристалічні частинки Cu⁰ в покритті.

Для зменшення явища пасивації поверхні міднених волокон досліджено вплив двох послідовних технологій: 1) формальдегідної та цинкової; 2) цинкової та формальдегідної [9].

Для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu⁰ і збільшується вміст фази Cu₂O.

Для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технологіями, домінує фаза Cu⁰ з максимальною інтенсивністю. J=100% при подвійному куті відбиття 2Θ = 43,031 град. На дифрактограмі

виявлений лише один пік малої інтенсивності, віднесений до Cu₂O.

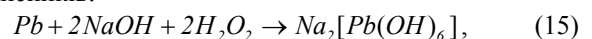
Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами (перший і другий шар – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями), то вміст фази Cu⁰ ще більше зростає.

На дифрактограмі спостерігається один пік малої інтенсивності, віднесений до Cu₂O. При цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми для двошарового покриття за послідовною (цинковою + формальдегідною) технологією. Таким чином, чергування покриття карбонового волокна мідню за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu₂O. Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох типах карбонових волокон УТМ-8 і текарм, які відрізняються вихідними органічними волокнами і споріднені близькою технологією термообробки.

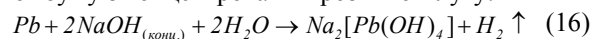
Залежність параметрів (сталих) ґраток від технології металізації карбонізованих волокон показана в табл. 1.

3. Мідне покриття карбонового волокна у присутності PbS

Пошук технології отримання наддрібнокристалічних частинок PbS здійснювали за [14-17], отримуючи гідроксиплюмбат натрію під час взаємодії Плюмбуму з лугами в присутності сильних окисників:

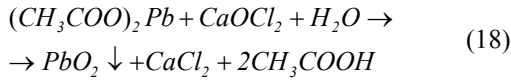
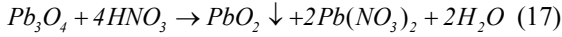


або гідроксиплюмбіт натрію під час взаємодії Плюмбуму з концентрованим розчином лугу:

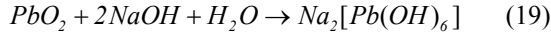


з яких, під час взаємодії з тіосечовиною, отримували PbS.

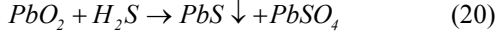
Іншим шляхом на першому етапі отримували PbO₂:



а на другому етапі отримували гідроксилпюмбат натрію:

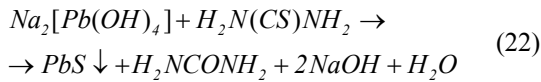
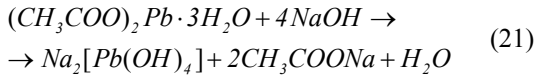


Пошук відбувся і у безпосередньому отриманні PbS при взаємодії:



За цими технологіями наддрібнокристалічного PbS отримати не вдалося.

Тому синтез PbS здійснювали у лужному середовищі при додаванні до ацетату тіомочевини за хімічними реакціями (21)-(22):



За реакціями (21)-(22) в об'ємі розчину та на поверхні карбонового волокна отримали наддрібнокристалічні частинки PbS. Крім того, такі частинки добре осідали на омідненому карбоновому волокні, утворюючи щільне покриття, та на покритті PbS на волокні при мідненні утворювався щільний шар Cu^0 або $Cu^0 + Cu_2O$.

Рентгеноструктурним аналізом отримали дифрактограми: карбонових волокон УТМ-8 (рис. 2а) і текарм (рис.2б), покритих PbS; твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно (рис.3); карбонового волокна УТМ-8 (рис.4а) і текарм (рис. 4б), покритого двома шарами: PbS [перший шар (I)] + Cu [другий шар (II)] (за цинковою технологією); карбонового волокна текарм (рис.4в) і УТМ-8 (рис.4г), покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією) (рис. 4в); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II) (рис. 4г); твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu^0 за модифікованою формальдегідною технологією (рис.5); 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.6а); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (рис.6б); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (рис.6в); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) (рис.6г).

На рис. 2а приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 2а, 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), $PbO_2(\text{Ar})$, що утворилися при розкладі $Pb(OH)_2$. Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59459(15) нм, $\gamma=90^\circ$ (табл. 2).

На рис. 2б приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром PbS. Як видно з рис.2б, 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 $2\Theta_i(\text{град.})=27,676 (J_i=7\%); 33,856 (2\%); 36,471 (1\%); 39,972 (3\%); 44,372 (3\%); 57,035 (2\%)$ град.

Параметри ґратки PbS: a,b,c =0,59656 (27) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 2).

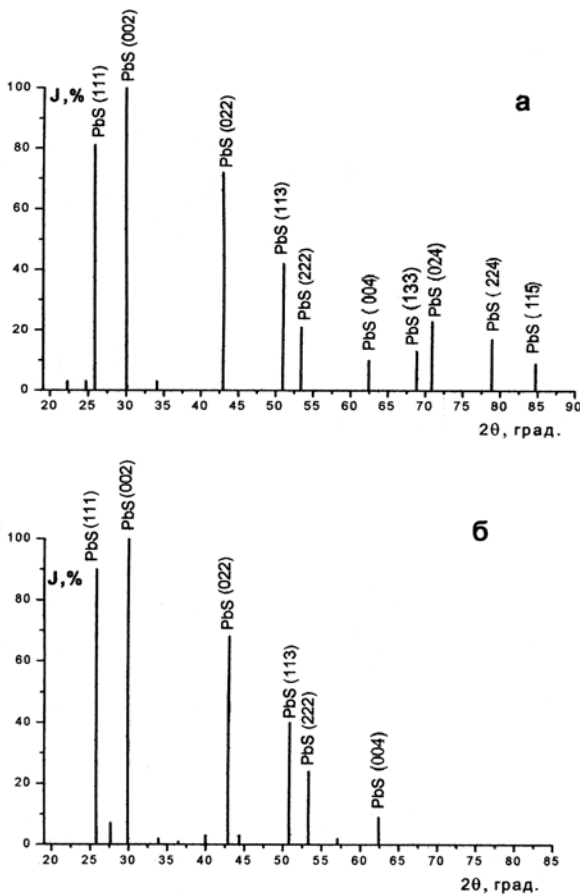


Рис. 2. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а) і текарм (б) покритого PbS.

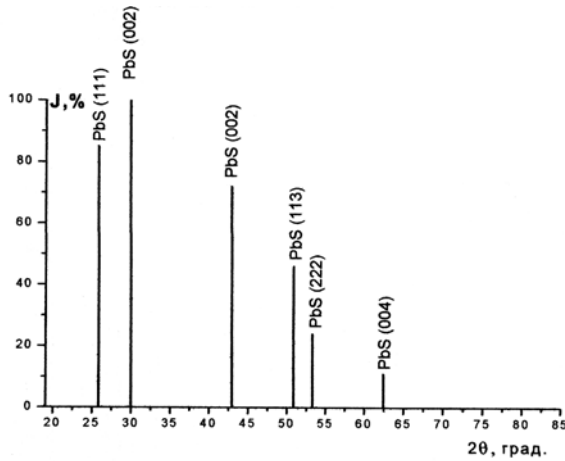


Рис. 3. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно.

Порівняння рис. 2а і рис. 2б та даних табл. 2 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. 3. Як видно з рис. 3, 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. 2б). Це дає підстави стверджувати, що невідміта поверхня УТМ – 8 після продуктів взаємодії Карбону з CH₄, атипіренами 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.

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

На рис. 4а приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ – 8, покритого двома шарами: PbS(I) + Cu (за цинковою технологією) (II). Як видно з рис. 4а 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 $2\Theta_i(\text{град.}) = 36,294; 42,199; 61,270; 29,543; 73,394; 20,699; 77,242$ відповідно; PbS (hkl 002, 022, 111, 113, 133, 024) з $J_i(\%) = 11; 10; 8; 7; 4; 3$ відповідно; $2\Theta_i(\text{град.}) = 29,970; 42,959; 25,852; 50,833; 68,541; 70,874$. Неідентифіковані відбиття спектру $2\Theta_i(\text{град}) = 23,182 (J_i = 7\%); 24,463 (3\%); 25,454 (5\%); 26,589 (13\%); 27,567 (11\%); 32,245 (5\%); 33,035 (7\%); 34,014 (2\%); 41,633 (5\%); 43,635 (17\%); 44,538 (12\%); 45,895 (4\%); 53,626 (4\%); 59,690 (3\%); 66,539 (3\%); 67,207 (1\%)$. Параметри ґратки Cu₂O: $a, b, c = 0,42797 (15) \text{ нм}; \gamma = 90^\circ$; PbS: $a, b, c = 0,59524$

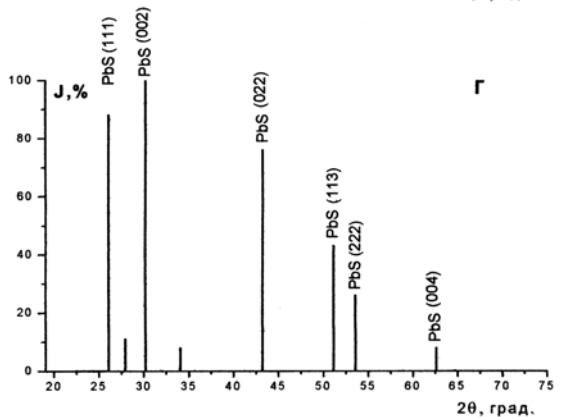
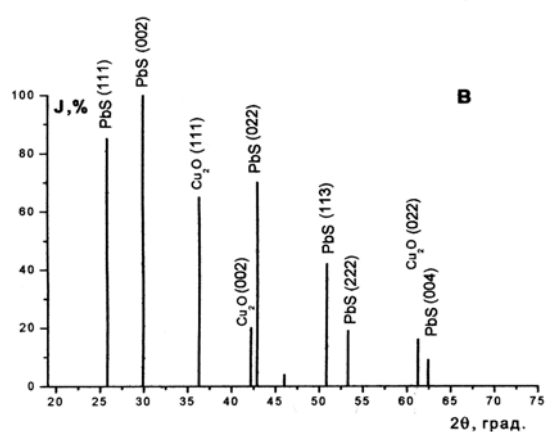
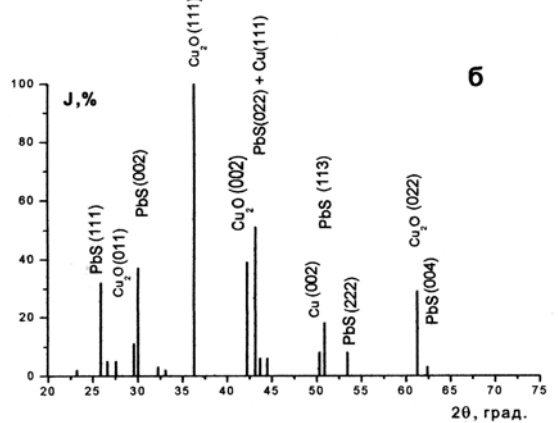
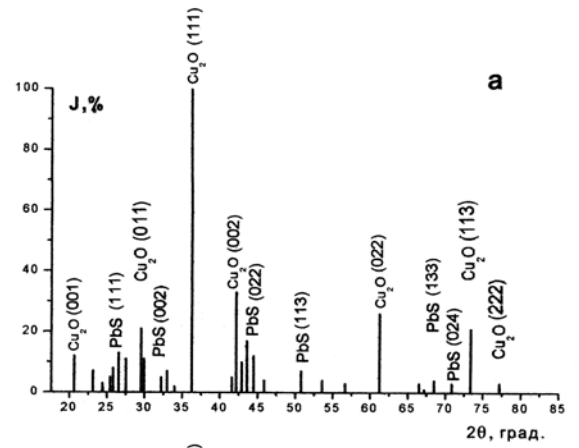


Рис. 4. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а, г) і текарм (б, в), покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за цинковою технологією) (а, б), PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією) (в); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II) (г).

(16) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 2).

На рис. 4б приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (за цинковою технологією) (II). Як видно з рис. 4б, покриття має три основних фази: Cu^0 (hkl 111, 002) з $J_i(\%)=51$; 8 відповідно для $2\Theta_i(\text{град})$: 43,110; 50,318 відповідно; Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011) з $J_i(\%)=100$; 39; 29; 11 відповідно для $2\Theta_i(\text{град.})=36,309$; 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 $2\Theta_i(\text{град.})=43,110$; 29,999; 25,879; 50,872; 53,408; 62,390 відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\Theta_i(\text{град.})=23,226$ ($J_i=2\%$); 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. 2).

Порівняння рис. 4а і рис. 4б показує, що зміна технології отримання карбонового волокна (з технології УТМ-8 на технологію 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 технологією його поверхні, покритої PbS, а також щезають 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 ~ 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; щезають 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 волока текарм).

На рис. 4в приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого двома шарами PbS (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II). Як видно з рис. 4в, 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: $2\Theta_i=46,013$ 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. 2).

Порівняння рис. 4б і рис. 4г показує, що зміна технології міднення карбонового волокна текарм, покритого PbS (I), з цинкової (рис. 4б) на модифіковану формальдегідну (рис. 4в) приводить до: суттєвого зменшення неідентифікованих піків (з 7 до 1); щезання піків Cu^0 та піка $2\Theta_i=29,5$ град.; Cu_2O ; зменшення інтенсивності піків Cu_2O : $2\Theta_i=36,3$ град. (у $\sim 1,5$ рази), 42,2 град. (у ~ 2 рази), 61,3 град. (у $\sim 1,8$ рази), зростання інтенсивності піків PbS:

$2\Theta_i=25,8$ град. (у ~ 2 , 7 рази); 30 град. (у $\sim 2,7$ рази); 43 град. (у $\sim 1,4$ рази); 50,9 град. (у ~ 2 , 3 рази); 53,3 град. (у $\sim 2,4$ рази); 62,4 град. (у ~ 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. 4г приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого двома шарами: Cu за модифікованою формальдегідною технологією PbS (I) та PbS (II). Як видно з рис. 4г, 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: $2\Theta_i=27,911$ ($J_i=11\%$); 34,059 ($J_i=8\%$) град. Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59240 (28) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 2).

Порівняння рис. 4в і рис. 4г показує, що зміна послідовності нанесення шарів на карбонове 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 щезання 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 (у $\sim 1,4$ рази). З рис. 4г видно, що лише одна фаза PbS, тоді можна стверджувати, що покриття PbS (II шар) повністю екранує покриття Cu (I шар).

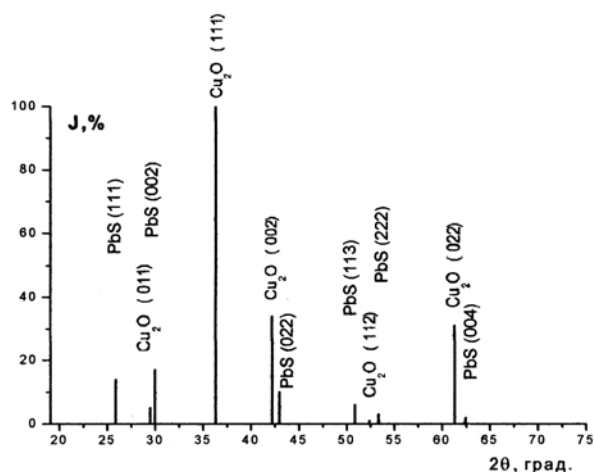


Рис. 5. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu за модифікованою формальдегідною технологією.

На рис.5 приведена дифрактограма твердої фази, видаленого з об'єму розчину при покритті PbS (II) карбонового волокна, покритого Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I). Як видно з рис. 5, 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. 2). 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; $\gamma = 90^\circ$. Порівняння рис. 3 і рис. 5 показує, що в об'ємі розчину при нанесенні PbS присутня 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. 3 і 5) характерна відсутність неідентифікованого відбиття спектрів.

На рис.6 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрито трьома шарами. На рис.6а приведена дифрактограма волокна після нанесення Cu (мф) (I) + Cu (мф) (II) + PbS (III). Як видно з рис.6а, 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. 2). 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. 2). 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.6б) такі фази: Cu^0 ; Cu_2O і PbS.

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. 2).

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. 2).

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. 2).

Неідентифіковані відбиття спектру: $2\Theta_i = 28,501$ град. (5%); $45,833$ град. (3%); $48,434$ град. (4%) вказують на малу присутність комплексних сполук Pb(Ar) та ін.

Порівняння рис.6а і рис. 6б 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 ($2\Theta_i = 43$ град.) та у ~ 2 рази ($50,3$ град.); зростання інтенсивності піків PbS у 10 разів ($2\Theta_i = 43$ град.), у ~ 3,8 разів ($2\Theta_i = 25,75$ град.) та у ~ 1,8 разів ($2\Theta_i = 30$ град.).

На рис.6в показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I) + Cu (за цинковою технологією) (II) + PbS (III). Як видно з рис.6в,

Таблиця 2

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

Технологія*	Сталі ґратки					
	PbS		Cu_2O		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 (Zn)	0,59524	90	0,42797	90		
Текарм + PbS + Cu^0 (Zn)	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 (Zn) + Cu^0 (Zn) + PbS	0,59382	90	0,42709	90	0,36238	90
УТМ-8 + Cu^0 (мф) + Cu^0 (Zn) + PbS	0,59364	90	0,42720	90	0,36256	90
УТМ-8 + Cu^0 (Zn) + Cu^0 (мф) + PbS	0,59457	90	0,42710	90	0,36281	90

* (мф) – модифікована формальдегідна технологія; (Zn) – цинкова технологія

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 $2\Theta_i = 43,061$ та $50,368$ град. відповідно.

Фаза Cu_2O має три піки (hkl 111, 022, 002) з $J_i = 10$; 3 і 2 % відповідно для $2\Theta_i = 36,379$; $61,324$; $42,284$ 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 $2\Theta_i = 30,040$; $43,061$; $25,927$; $50,955$; $53,418$; $68,894$; $62,545$ град. відповідно.

Неідентифіковані відбиття спектру мають два піки малої інтенсивності: $2\Theta_i = 28,593$ 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. 2).

На рис.6г показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами: Cu (за цинковою технологією) (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II) + PbS (III). Як видно з рис.6г, покриття має три фази: Cu^0 , Cu_2O , PbS .

Фазі Cu^0 відповідають два піки (hkl 111, 002) з $J_i = 100\%$ для $2\Theta_i = 43,033$ 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 $2\Theta_i = 36,260$; $61,320$ град. відповідно. Фазі PbS відповідають п'ять піків (hkl 022, 002, 111, 113, 222) з $J_i = 100$; 93; 88; 37; 22% відповідно для $2\Theta_i = 43,033$; $29,961$; $25,858$; $50,874$; $53,346$ град. відповідно.

Неідентифіковані відбиття спектру середньої інтенсивності: $2\Theta_i = 24,599$ 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.2).

Порівняння рис.6в і 6г показує, що зміна технології міднення (I + II) шарів з наступним нанесенням PbS (III) з Cu (мф) (I) + $\text{Cu}(\text{Zn})$ (II) на Cu (Zn) (I) + $\text{Cu}(\text{мф})$ (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 $2\Theta_i = 43$ град.) та у ~ 3 рази ($2\Theta_i = 50,3$ град.); зменшення інтенсивності піку

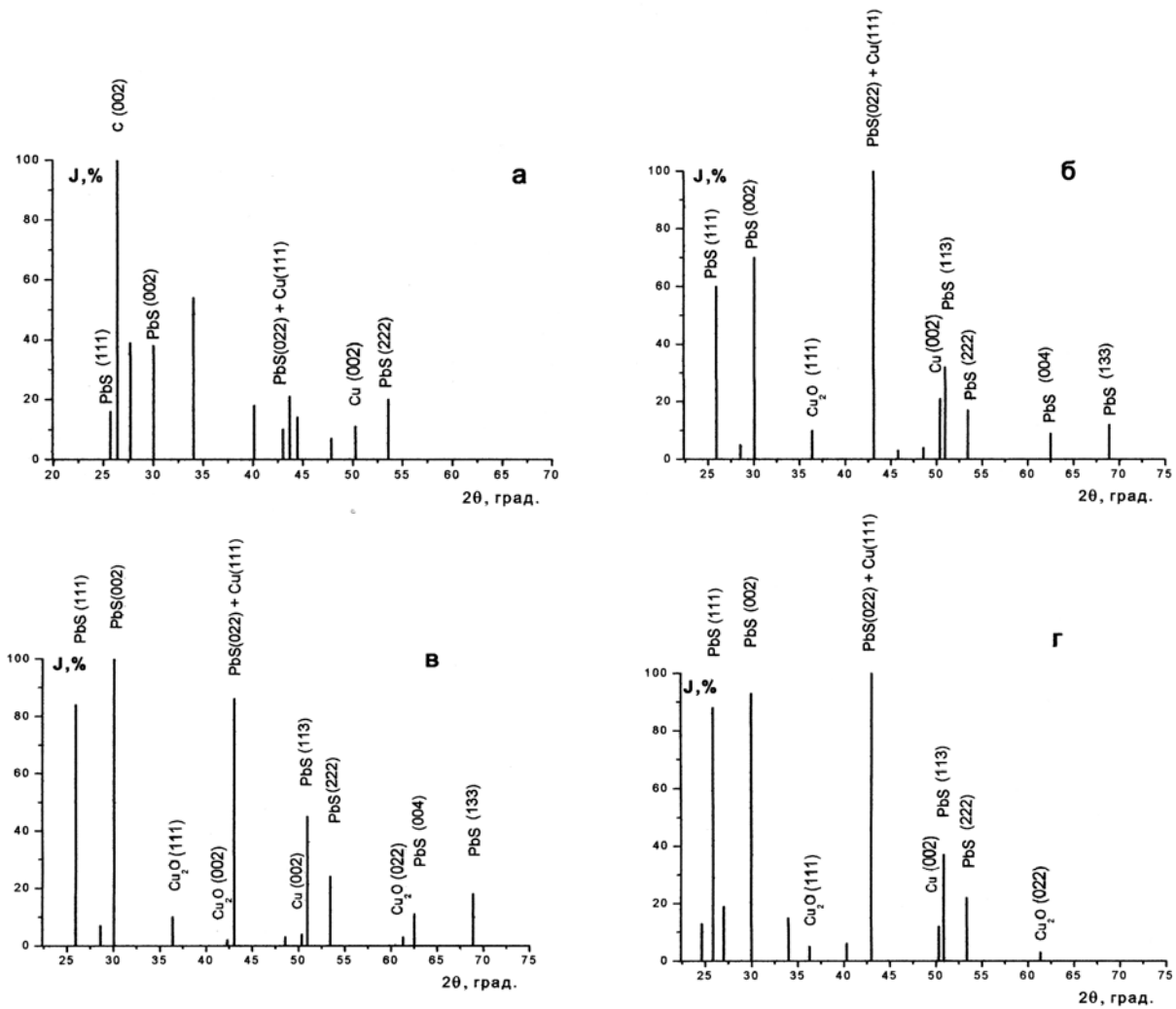


Рис. 6. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) (а); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (б); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (в); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою

36,3 град. у 2 рази та майже незмінності інтенсивності піків для $2\Theta_i=25,9; 30; 43; 50,9$ 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 (Zn) (I) + Cu(мф) (II) + PbS (III).

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).

Висновки

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

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

- [1] А.И. Бурга, В.А. Дубкова, А.В. Кобета. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, 1, Ярославль, сс. 45-49 (1991).
- [2] Д.Н. Гаркунов. *Триботехника*. Машиностроение, М. сс. 267-319 (1985).
- [3] А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов. Избирательный перенос // *Трение, изнашивание и смазка*. Справочник, Кн.2 / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. Машиностроение, М. сс.23-48 (1979).
- [4] *Повышение износостойкости на основе избирательного переноса* / Под ред. Д.Н. Гаркунова. Машиностроение, М. 215с. (1977).
- [5] А.с. №1736171 (СССР). *Способ получения антифрикционной композиции «флубон»* / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 от 3.10.89. Оpub. 22.01.92.
- [6] Г.О. Сіренко. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, К. 431с. (1997).
- [7] М. Шалкаускас, А. Вашкалис. *Химическая металлизация пластмас*. Химия, Л. 144с. (1985).
- [8] А.с. №1165048 (СССР). *Антифрикционная композиция флубон-М* / Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. Заяв. №3655636 от 24.10.83. Оpub. 01.03.85.
- [9] Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), сс. 544-550 (2006).
- [10] А.с. №1078907 (СССР). *Антифрикционная композиция* / Г.А. Сиренко, С.А. Назаров, В.Ф.Денисенков и др. Заяв. №3494190 от 25.06.82. Оpub. 08.11.83.
- [11] А.с. №1604862 (СССР). *Способ химического меднения углеродных материалов* / В.Н. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Заяв. №4465219 від 16.05.88. Оpub. 7.11.90.
- [12] В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // *Вопросы химии и химической технологии*, (94), сс. 113-118 (1991).
- [13] В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко. Трибоактивация хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // *Тези допов. наук.-практ. конф. «Науково-місткі технології подвійного призначення»*, К. с. 76 (1994).
- [14] Г. Реми. Курс неорганической химии. Химия, М. 1, сс. 250-254 (1963).
- [15] М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. Химия, М. сс. 379-392 (1981).
- [16] Ю.И. Раецкая. Свинец // БСЭ, 23, сс. 77-78 (1976).
- [17] В.М. Андреев. Свинец // *Краткая химическая энциклопедия*. Химия, М. 4 (1965).

H.A. Sirenko, M.B. Kvych, L.Ya. Midak

The Structure and Phase Composition of Surface Layers of Carbon Fiber, Metallized with PbS

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The changes of surface layers crystal structure of carbon fibers in the course of copper-plating were investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established, that copper content in copper-copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc method. The changes of surface layers crystal structure of carbon fibers in the course of Cu⁰-PbS-plating were investigated.