

УДК 539.2

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ РАЗНЫМИ МЕТОДИКАМИ

© Ю.И. Головин, А.Г. Ткачев, Ю.В. Литовка, В.М. Васюков,
Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов, Л.Е. Поляков, Е.Ю. Исаева

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; твердость; нанокомпозиты; никелевые покрытия.

Разработана методика получения нанокомпозита Ni/углеродные нанотрубки (УНТ) методом прерывистого гальвано-химического осаждения. Модификация УНТ покрытия вызвала изменение в его микроструктуре, в частности, уменьшился размер зерна. Твердость никелевого покрытия, модифицированного УНТ, на 10 % выше, чем у немодифицированного.

Никелевые покрытия, наносимые электроосаждением [1], имеют высокую коррозионную стойкость, но низкую твердость и износостойкость. Роста износостойкости никелевых гальванических покрытий можно добиться путем модифицирования их углеродными нанотрубками (УНТ), благодаря уникальным характеристикам УНТ (прочность ~ 100 ГПа, модуль Юнга ~ 1 ТПа) и их способности влиять на микроструктуру покрытия.

Целью данной работы являлась разработка методики получения гальванического никелевого покрытия, модифицированного углеродными нанотрубками, и исследование его механических свойств.

В качестве модификатора покрытия использовались многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), представляющие собой «стопку чашек» («ламповых абжуров») по морфологической классификации форм. Диаметр МУНТ ~ 50 нм (рис. 1) [2, 3].

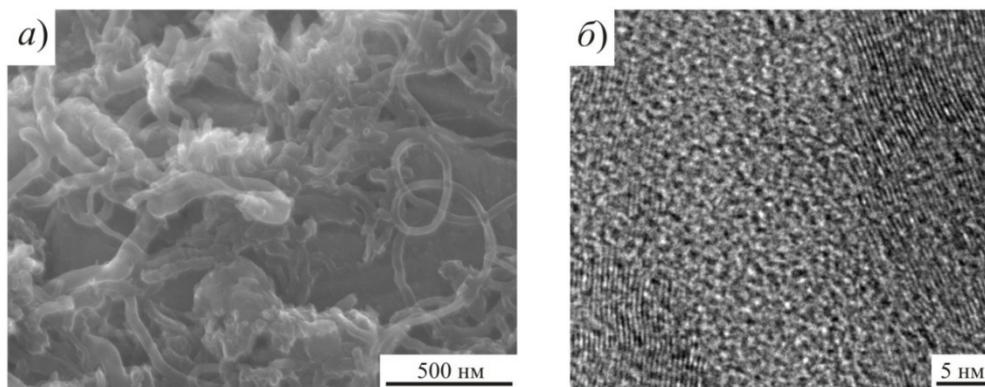


Рис. 1. а) – Изображения УНМ «ТАУНИТ», полученные с помощью растровой электронной микроскопии; б) – структура углеродных нанотрубок, выявленная просвечивающей электронной микроскопией

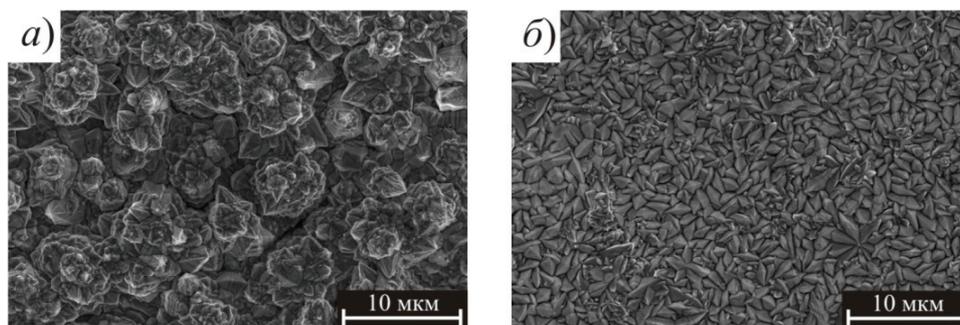


Рис. 2. РЭМ изображения микроструктуры никелевых покрытий при использовании чистого электролита (а) и электролита, модифицированного УНТ(60 мг/л) (б)

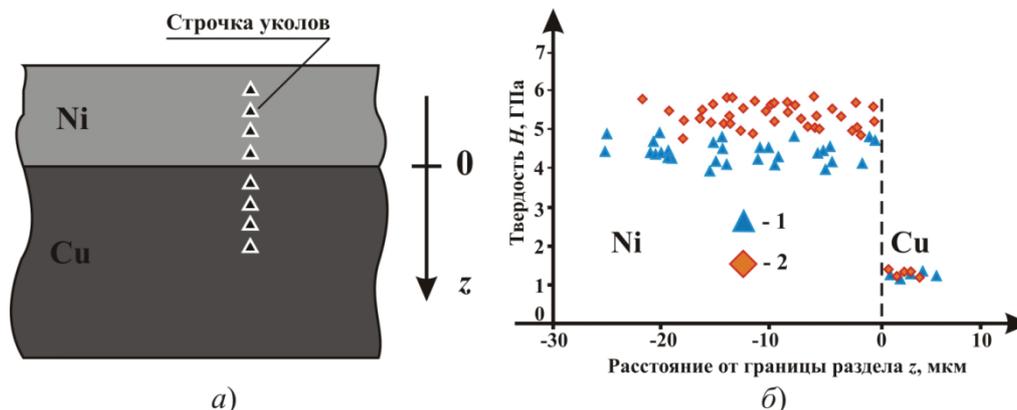


Рис. 3. а) Схема наноиндентирования никелевого покрытия; б) распределение твердости никеля по толщине покрытия при использовании чистого электролита (1) и с добавлением УНТ (концентрация 60 мг/л) (2)

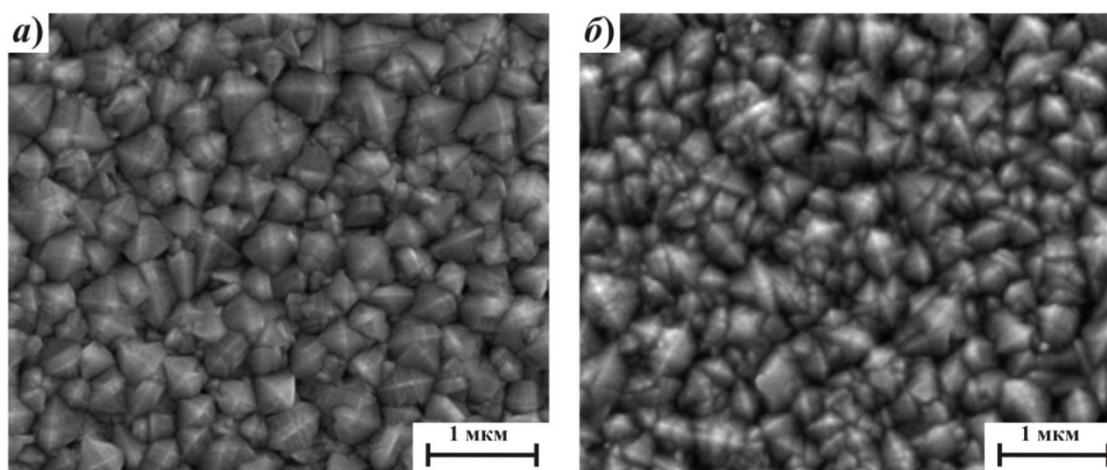


Рис. 4. SEM изображения: поверхности покрытия, немодифицированного (а) и модифицированного УНТ (б), полученные в сканирующем электронном микроскопе NEON 40 фирмы Carl Zeiss

Для получения покрытия применяли промышленный электролит Уотса ($\text{NiSO}_4 - 255$ г/л, $\text{NiCl}_2 - 67,5$ г/л, $\text{HBO}_3 - 32$ г/л) с добавлением УНТ, концентрацией 60 мг/л (первая методика). Катод был изготовлен из полированной медной пластинки. Плотность тока составляла 2 А/дм^2 . Время осаждения – 50 минут. Температура электролита – 293 К. Вследствие добавления УНТ в электролит микроструктура покрытия изменилась по сравнению с покрытием, полученным при использовании чистого электролита. Из рис. 2 видно, что зерна измельчились и вытянулись.

Измерение твердости проводили с помощью метода наноиндентирования на наноиндентометре G 200 [4]. Значение твердости никелевых покрытий оставалось величиной постоянной и не зависело от толщины покрытия. При добавлении углеродных нанотрубок в электролит (1 г/л) твердость никелевого покрытия, нанесенного на медную подложку, увеличивается на 20 % и составляет $H \sim 5,5 \pm 0,2$ ГПа (рис. 3).

Вторая технология нанесения наноструктурированного композиционного покрытия заключалась в методе прерывистого гальванического осаждения никеля из промышленного электролита Уотса. Введение нано-

трубок в покрытие проводили в момент прерывания гальванического осаждения. Тем самым добивались практически равномерного распределения нанотрубок по толщине покрытия. Их концентрация составляла всего несколько штук на мкм^3 ($\sim 0,1$ % от объема Ni). Покрытие получали толщиной ~ 10 мкм, а каждый его слой имел толщину ~ 200 нм. Средний размер кристаллитов Ni лежал в диапазоне от 800 до 100 нм (рис. 4). Измерения твердости проводили на моторизованном микротвердометре DM 8B AUTO при нагрузке 25 г.

Твердость никелевого покрытия, модифицированного УНТ, на 10 % выше, чем у немодифицированного. Средние значения твердости и размеров зерен никелевых покрытий представлены в табл. 1. Модификация УНТ никелевого покрытия вызвала изменение в его микроструктуре, в частности, уменьшился размер зерна.

Разработаны методики модифицирования углеродными нанотрубками никелевой матрицы посредством гальвано-химического осаждения и путем прерывания гальванического осаждения, которые обеспечили измельчение зерна и увеличение твердости покрытия на десятки процентов.

Таблица 1

Твердость и размер зерен никелевых покрытий

Покрытие	Средний размер зерен, нм	Твердость покрытия, ГПа
Никелевое покрытие, модифицированное углеродными нанотрубками	190	$2,58 \pm 0,04$
Никелевое покрытие	270	$2,33 \pm 0,02$

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2008. С. 424.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга; Логос, 2006. С. 376.
3. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение-1, 2007. С. 316.
4. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. С. 356.

УДК 539.37:537.221

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В НАНОШКАЛЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PbWO_4$, GaAs И КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ С МОДУЛИРОВАНИЕМ НАГРУЗКИ

© В.В. Коренков, С.С. Разливалова

Ключевые слова: наноиндентирование; предел текучести; нанотвердость.

В работе показано, что применение метода непрерывного измерения жесткости позволяет осуществить переход от измеряемого локального параметра (среднего контактного давления в отпечатке) к традиционному для механических испытаний материалов объемному параметру (предел текучести) и установить время-зависимый характер предела текучести в наношкале.

В свете развития современного физического наноматериаловедения исследование механических свойств твердых тел в микро- и наношкале является весьма актуальной задачей [1]. В настоящее время все большую популярность приобретает техника глубинночувствительного индентирования. В частности, метод непрерывного измерения контактной жесткости или CSM (Continuous Stiffness Measurement), который позволяет не только получать воспроизводимые результаты, но и с максимальной точностью определять механические характеристики материалов.

В данной работе исследован ряд материалов с высокой твердостью: монокристаллы $PbWO_4$ и GaAs, а также керамики на основе ZrO_2 с одинаковым процентным содержанием массовой доли Al_2O_3 , но различным размером зерна. Целью работы являлось определение скоростной зависимости предела текучести при использовании метода непрерывного измерения контактной жесткости.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнялась при поддержке грантов «Carl Zeiss», Российского фонда фундаментальных исследований №07-02-00906а, программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» и приоритетной национальной программы «Образование».

Поступила в редакцию 20 ноября 2009 г.

Golovin Yu.I., Tkachev A.G., Litovka Yu.V., Vasyukov V.M., Stolyarov R.A., Shuklinov A.V., Polyakov L.E., Isaeva E.Yu. Modifying of nickel coverings with carbon nano-tubes using different techniques.

Technique of nanocomposite reception Ni / carbon nano-tube (CNT) is developed by a method of faltering galvanic-chemical sedimentation. Updating of CNT covering caused change in its microstructure, the size of grain, in particular, has decreased. Hardness of the nickel covering of the modified CNT is 10 % above than non-modified one.

Key words: carbon nano-tubes; hardness; nanocomposite; nickel coverings.

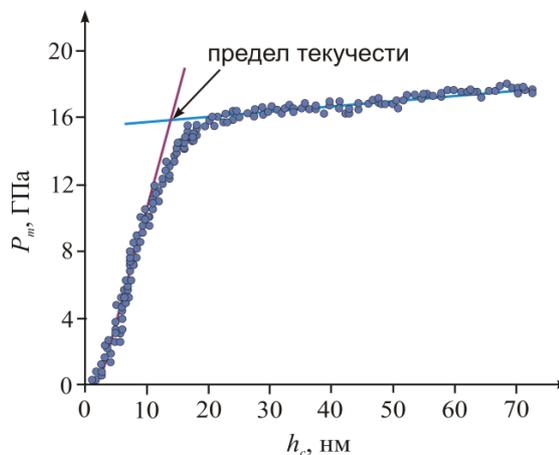


Рис. 1. Определение предела текучести при наноиндентировании