

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Г. Яр-Мухамедова, К. Мукашев, А. Мурадов, Р. Атчибаев,
А. Кемельжанова

Первые сведения о получении особых материалов с необыкновенно высокими эксплуатационными свойствами были известны до появления хорошо известных в настоящее время понятий и терминов, как «наноматериалы», «нанокаука», «нанотехнология», и др. Например, в 70-х годах прошлого столетия, благодаря нанесению на рабочие поверхности штампового инструмента композиционных электролитических покрытий (КЭП) хром-углерод, хром-бор были получены необычно высокие ресурсы работы штампового инструмента горячей и холодной штамповки [1-2], а в 80-е годы – тягового инструмента волочильных машин кабельного производства [3].

Увеличение ресурса работы штампового инструмента достигало 4,8 раз, а тягового инструмента волочильных машин до 12 раз по сравнению с серийным инструментом без КЭП. Такие необычно высокие результаты были получены благодаря использованию в составе КЭП не обычных, а тонкодисперсных частиц углерода (тонкоизмельченного угля, сажи ламповой), бора аморфного, диоксида кремния (Аэросил 380), серы аморфной, размеры частиц которых были менее 100 нм. Сведения об этом кроме научных статей, докладов на конференциях, отчетов защищены авторскими свидетельствами и патентами [4].

Эти результаты были получены в период 1975 – 1990 г.г., т.е. до появления и использования таких понятий как нанотехнология, наноматериалы, нанонаука и т.д. Соответственно этому в указанных выше публикациях, патентах, авторских свидетельствах, не употреблялись ныне уже ставшие обычными понятия и термины с приставкой «нано». Научная сущность полученных нами результатов были осмыслены и осознаны в последние годы при выполнении фундаментальных проектов, а термин «нано – КЭП», впервые прозвучал в нашем докладе на Международной конференции [5] только в 2004 году. В последующих наших работах термин нано-КЭП стал обычным, понятным и широко применяемым. Итогом развития перехода от КЭП к нано-КЭП является изданная нами в 2006 году монография [6], в которой отражены главные проблемы КЭП, их решения, а также начальный период развития нано – КЭП.

Развитие научных основ нано-КЭП происходит преимущественно в аспекте исследования физико-химических процессов, происходящих в электролите, а так же некоторых свойств и характеристик получаемых нано-КЭП [7 - 9]. На основе анализа экспериментальных результатов прошлых лет, причин трудностей получения КЭП с хромовой матрицей впервые нами был применен к решению проблем КЭП квантовомеханический подход, выяснена роль электронной конфигурации валентных состояний дисперсной фазы и матрицы, раскрыты причины сравнительной легкости получения КЭП на основе никеля, меди и др. электроосаждаемых металлов и раскрыты причины трудности получения КЭП на основе хрома. На базе этих подходов был сформулирован критерий возможности получения КЭП различными дисперсными фазами и матрицами. Хотя этот критерий пока несовершенен, он позволяет во многих случаях избавиться от бесперспективного метода «проб и ошибок», господствующего не только в материаловедении, но и в других областях знаний, в частности обогащении, поиска катализаторов, прогнозирования совместимости элементов при решении многих проблем.

Каждый из компонентов критерия общеизвестен. Это – электронная конфигурация валентных состояний, ионизационные потенциалы, электроотрицательность. Достоинством критерия является то, что он объединяет в единое все эти три фактора в

целях прогнозирования возможности или же невозможности рассматриваемого процесса, в частности, получения КЭП.

По нашим представлениям технология получения нано-КЭП состоит из двух самостоятельных этапов: технологии получения наноразмерных частиц и собственно технологии получения нано-КЭП. В зависимости от того, какие нано-КЭП необходимо получить, первый этап может быть, а может и не быть. Если для осаждения нано-КЭП используются готовые имеющие ГОСТ или ТУ Наноразмерные частицы, например, различные марки аэросила, сажи ламповой, бора аморфного, то первый этап отпадает. Однако, во многих случаях наноразмерные частицы (НРЧ) приходится получать самим. Например, для осаждения нано-КЭП с такими дисперсными частицами, как карбиды, силициды, бориды, природные материалы, как шунгит, воллостонит и др. В ряде случаев возникает необходимость получения и исследовании поли-нано-КЭП, содержащих НРЧ не одного, а нескольких веществ. Например, корунд-углерод, карборунд-сера, окись хрома-медь, окись свинца-углерод. Возможны случаи не только двойных, а тройных и многократных сочетаний. В таких случаях необходимость первого этапа технологии получения нано-КЭП очевидна, а в некоторых случаях даже неизбежна. Примером последнего случая является получение НРЧ шунгита, представляющего собой очень сложную горную породу, состоящую из большого количества различных оксидов и собственно шунгита, являющегося органическим веществом.

Нами разработан не имеющий аналога способ получения из шунгитовой породы наноразмерного концентрата шунгита. Способ защищен инновационным патентом Республики Казахстан [10]. Этот патент является основой первого этапа технологии получения нано-КЭП хром-шунгит. Перед получением концентрата седиментационным способом шунгитовую руду необходимо размолоть до крупности не более 5 мкм, предпочтительно 1 мкм. При таком размоле все компоненты руды, состоящие из различных оксидов (алюминия, кремния, кальция, железа и др.), являющиеся во много раз более твердыми, чем шунгит, неизбежно обволакиваются очень мягким тонкодисперсным аморфным углеродом, который по существу и есть шунгит. Поэтому концентрат оказывается поликомполитом, в котором поверхность каждой частицы различных оксидов покрыта слоем аморфного углерода (шунгита), содержащего фуллерены.

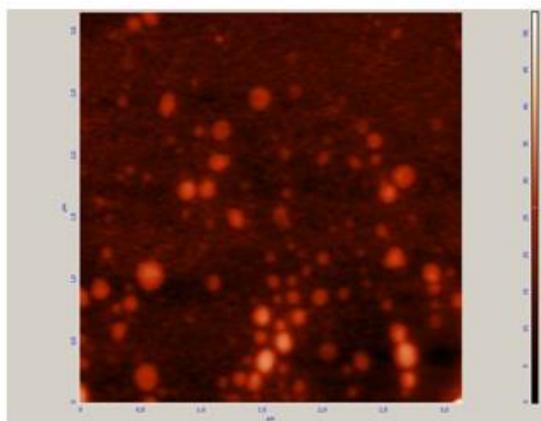


Рис.1 – Концентрат шунгита, полученный на АСМ

На рисунке 1 приведен снимок концентрата шунгита, сделанный на атомно-силовом микроскопе Integra-Terra. На снимке отчетливо видно, что: во-первых, подавляющее количество частиц имеют размеры менее 100 нм; во-вторых, их поверхность покрыта слоем углерода; в третьих, оседание углерода происходит только на поверхности НРЧ, тогда как крупные частицы таких же оксидов не покрываются углеродом. Наличие углеродного слоя на всех НРЧ в определенной степени унифицирует, делает их более электропроводящими, т.к. все оксиды являются

диэлектриками. Это обстоятельство в значительной степени способствует сосаждению наночастиц с электроосаждаемым металлом, т.е. фактически способствует формированию нано-КЭП. На рисунке 2 представлена микроструктура поверхности покрытий после 40-часовых коррозионных испытаний в 3%-ном растворе NaCl. Как видно на поверхности чистых хромовых покрытий наблюдаются питтинги вдоль микротрещин (рис. 2, а). Для покрытий хром-диоксид кремния, содержащих наноразмерные частицы SiO₂ (11-50 нм) заметны отдельные питтинги, а для нано-КЭП хром-шунгит микротрещины и питтинги отсутствуют вообще.

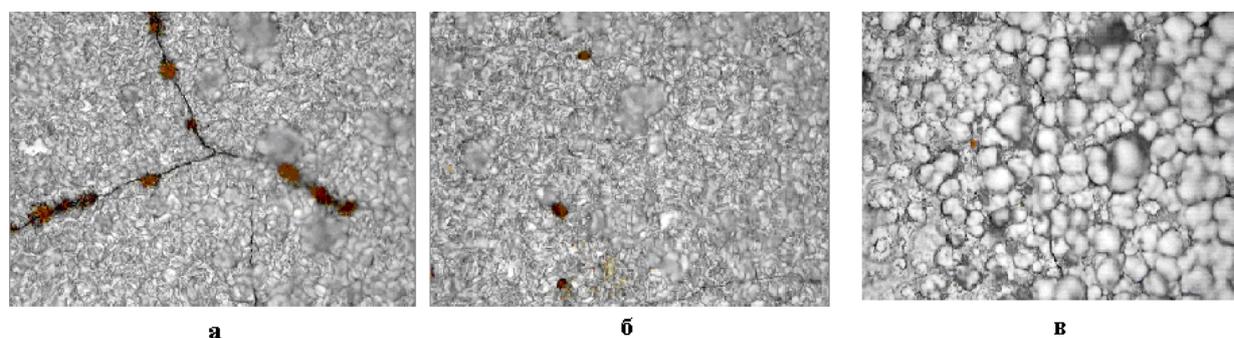


Рис. 2. Характерная микроструктура поверхности участка чистых хромовых (а) и нано – КЭП Cr-SiO₂ и Cr –шунгит (x500)

Анализ результатов проведенных исследований позволил сделать следующие выводы:

1. Высокие антикоррозионные свойства обусловлены наличием в хромовой матрице композиционного электролитического покрытия наноразмерных частиц.
2. Предложенный способ получения наноразмерного концентрата шунгита методом седиментационного отбора дает возможность получать частицы, на поверхности которых образуется монослой углерода.
3. Разработанная технологическая схема позволяет получать наноконпозиционные электролитические покрытия хром-шунгит с микротвердостью на 15-25% выше чистых хромовых покрытий, а коррозионная стойкость превышает в 5,3-8,5 раз.

Литература

- 1.Архаров В.И., Яр-Мухамедов Ш.Х, Павлик Л.Г. и др. Исследование свойств композиционных электролитических покрытий хром-углерод и результаты их промышленных испытаний //Диффузионное насыщение и покрытия на металлах, Киев, Наукова Думка, 2007, с.96-100
2. Яр-Мухамедов Ш.Х Исследование увеличения ресурса работы инструмента холодной штамповки нанесением хромовых КЭП. // Физика твердого тела, вып.14, Киев-Донецк, изд. «Высшая школа, 2004, с. 83-85.
3. Яр-Мухамедов Ш.Х. Путилов Э.А.Котляр В.В. и др. Увеличение ресурса работы тягового инструмента кабельной промышленности.// Наука по производству, Алматы, 2007, с. 56.
4. Яр-Мухамедова Г.Ш., Сахненко Н.Д., Ведь М. В. Наноконпозиционные электролитические покрытия с заданными функциональными свойствами.
- 5.Яр-Мухамедов Ш.Х., Кенжалиев Б.К., Яр-Мухамедова Г.Ш. Исследование коррозионной стойкости нано композитов на основе хрома в водо – нефтяных средах. Исследование коррозионной стойкости нано композитов на основе хрома в водо –

нефтяных средах. // VII Международная конф. Проблемы защиты от коррозии. Львов, 2004, с.707-709.

6. Сарсенбинов Ш.Ш., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Физические основы формирования структуры композиционных материалов с заданными свойствами. // Монография. КазНУ им аль-Фараби, Алматы, 2006. 404с

7. Яр-Мухамедов Ш.Х. Кенжалиев Б.К., Яр-Мухамедова Г.Ш. и др. Предпосылки для осаждения нанокomпозиционных электролитических покрытий на основе хрома. // Комплексное использование минерального сырья, 2004, №3, с. 71-78.

8. Яр-Мухамедов Ш.Х. Каримова И.С., Яр-Мухамедова Г.Ш. Коррозионная стойкость нано-КЭП хром-диоксид кремния при разных режимах ультразвукового воздействия. // «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов» Львов 2006, Спецвыпуск, т.2, №5.- с. 593-597.

9. Яр-Мухамедов Ш.Х. Каримова И.С. Яр-Мухамедова Г.Ш. Микроструктура коррозионных процессов в нано-КЭП хром-диоксид кремния. // VIII Международной конференции «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов» Львов 2006, Спецвыпуск, т.2, №5. -С.599-602.

10. ИП РК. № 20511 // Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Способ получения шунгитового концентрата. Оpubл.15.05.2013, бюл.№5

11. ИП РК №25824. Состав и способ получения электролита для нанесения нано- и мезокомпозиционных покрытий хром-шунгит. Оpubл.15.06.2012, бюл.№6.