



ХРОМИЧЕСКОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ КОМБИНАЦИЕЙ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОАЛМАЗОВ

CHROMIUM GALVANIC PLATING MODIFIED BY A COMBINATION OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES AND NANODIAMONDS

М.Насрауи*, аспирант, (ORCID: 0000-0002-8152-1793) / nasraoui.mariem@gmail.com
M.Nasraoui*, Post-graduate

DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.3-4.206.211

Получено: 18.06.2021 г.

Проведено экспериментальное исследование микротвердости полученного хромового гальванического покрытия из стандартного электролита, наномодифицированного комбинацией многослойных углеродных нанотрубок МУНТ и наноалмазов. Выявлено, что при добавлении в электролит комбинации многослойных углеродных нанотрубок МУНТ "Таунит" (80 мг/л) и наноалмазов (12 г/л), микротвердость хромового покрытия возрастает до 1084 кг/мм² (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составило 27%).

An experimental study of the microhardness of the obtained chromium plating from a standard electrolyte modified with a combination of multilayer carbon nanotubes (MLCNT) and nanodiamonds was carried out. It was revealed that when the combination of MLCNT of "Taunit" series (concentration of 80 mg/l) and nanodiamonds (concentration of 12 g/l) is added to the electrolyte, the microhardness of the chromium coating increases to 1,084 kg/mm² (as compared with the chromium coating obtained from the standard chromium electrolyte without additives, the increase in microhardness is 27%).

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали, что использование наночастиц однослойных углеродных нанотрубок [1], многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) марки "Таунит" [2], наноалмазов [3] и оксида графена [4] в хромовых гальванических процессах позволяет получать положительные результаты с точки зрения повышения функциональных свойств гальванических покрытий и, в частности, повышения микротвердости и износостойкости покрытий.

Выявлено, что при концентрации однослойных углеродных нанотрубок 50 мг/л микротвердость

хромового покрытия возрастает до 858 кг/мм² [1], при концентрации многослойных углеродных нанотрубок 80 мг/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 1024 кг/мм² [2], при концентрации наноалмазов 12 г/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 1050 кг/мм² [3], при концентрации оксида графена 10 мг/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 1064 кг/мм² [4]. По сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет, соответственно, 16, 20, 23 и 24%.

* Тамбовский государственный технический университет / Tambov state technical university.

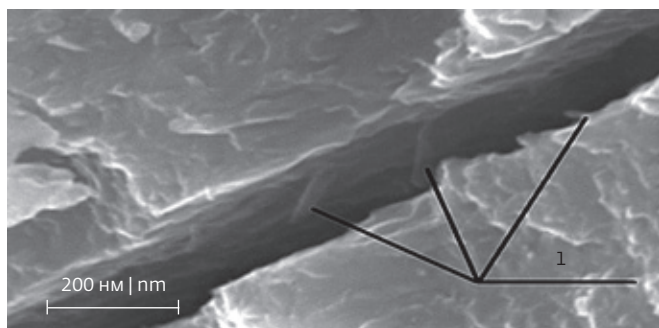


Рис.1. Изображение излома образца с хромовым покрытием: 1 – многослойные углеродные нанотрубки
Fig.1. An image of a sample with a chromium plating: 1 – multi-layer carbon nanotubes

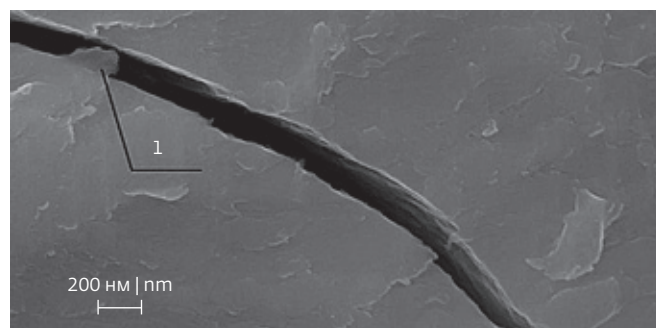


Рис.2. Изображение излома образца с хромовым покрытием: 1 – пластинка оксида графена
Fig. 2. An image of a chromium-plated sample: 1 – graphene oxide plate

Опираясь на позитивный опыт применения по отдельности наночастиц ОУНТ, МУНТ марки "Таунит", наноалмазов и оксида графена в гальванотехнике, представляет интерес проведение исследований влияния их комбинаций на характеристики гальванических процессов и, в частности, на микротвердость хромовых покрытий.

На рис.1 и 2 показаны изображения изломов образцов с хромовым покрытием, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Merlin. На рис.1 видны многослойные углеродные нанотрубки, внедрившиеся в хромовое покрытие; на рис.2 видна пластинка оксида графена.

INTRODUCTION

The earlier conducted studies have shown that the use of nanoparticles of single-layer carbon nanotubes [1], multilayer carbon nanotubes (MLCNT) of "Taunit" series [2], nanodiamonds [3] and graphene oxide [4] in chromium galvanic processes makes it possible to obtain positive results due to improving the functional properties of galvanic plating and, in particular, by increasing the microhardness and wear resistance of these platings.

It was revealed that at a concentration of single-layer carbon nanotubes of 50 mg/l the microhardness of the chromium platings increases to 858 kg/mm² [1], at a concentration of multilayer carbon nanotubes 80 mg/l the microhardness of the chromium platings increases to 1024 kg/mm² [2], at the concentration of nanodiamonds 12 g/l the microhardness of the chromium plating increases

to 1050 kg/mm² [3], and at a concentration of graphene oxide 10 mg/l, the microhardness of the chromium plating increases to 1064 kg/mm² [4]. Compared to a chromium plating obtained from a standard chromium electrolyte without additives, an increase in microhardness is, respectively, 16, 20, 23 and 24%.

Based on the positive experience of applying separately nanoparticles of SLCNT and MLCNT of "Taunit" series, nanodiamonds and graphene oxide in electroplating technology, it is interesting to conduct research of the effects of their combinations on the characteristics of electroplating processes and, in particular, on the microhardness of chromium coatings.

Figures 1 and 2 show images of chromium-coated samples made on the Merlin scanning electron microscope. Fig.1 indicates the multilayer carbon nanotubes,

which have penetrated into the chromium coating, and Fig.2 shows a graphene oxide plate.

The aim of the work was to study microhardness of the resulting sediment of the technological process for obtaining modified chromium plating when the combination of multilayer carbon "Taunit" series nanotubes (80 mg/l) and nanodiamonds (12 g/l) was added into the electrolyte.

RESEARCH METHODS

The chromium galvanic plating was obtained out using the most common chromium sulphate electrolyte of the following composition: chrome antihydride CrO₃ – 250 g/l, sulfuric acid H₂SO₄ – 2.5 g/l.

In the presented work 0.1 dm² (30×30 mm) square plates made of St3 steel were used as a cathode. Only the side facing the anode was covered and the reverse side was isolated.



Достижение состояния высокодисперсного метастабильного коллоида реализовалось за счет использования ПАВ. Растворение таблеток осуществлялось при 55 °

№	Добавки Additives	Микротвердость, кг/мм ² Microhardness, kg/mm ²	Микротвердость (относительное значение), % Relative microhardness, %
1	0	853	100
2	Наноалмазы 12 г/л Nanodiamonds, 12 g/l	1050	123
3	МУНТ "Таунит" (80 мг/л) MLCNT of "Taunit" series, 80 mg/l	1024	120
4	Смесь наноалмазов (12 г/л) и МУНТ "Таунит" (80 мг/л) Mixture of nanodiamonds (12 g/l) and MLCNT of "Taunit" series (80 mg/l)	1084	127

Целью работы было исследование микротвердости полученного осадка технологического процесса получения наномодифицированного хромового гальванического покрытия при добавлении в электролит комбинации многослойных углеродных нанотрубок МУНТ "Таунит" (80 мг/л) и наноалмазов (12 г/л).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение гальванического хромового покрытия осуществляли с помощью наиболее распространенного в промышленности стандартного сульфатного электролита хромирования следующего

состава: хромовый ангидрид CrO_3 – 250 г/л; серная кислота H_2SO_4 – 2,5 г/л.

В исследовании в качестве катода применялись квадратные пластины, изготовленные из стали Ст3 площадью 0,1 дм² (30 × 30 мм). Покрывалась только сторона, обращенная к аноду; обратная сторона изолировалась.

В качестве анода использовалась пластина следующего состава: олово – 10% и свинец – 90%. Соотношение площади анод – катод 1:1.

После приготовления и приработки электролита хромирования осуществили нанесение хромового покрытия из электролита без добавок.

A plate of the following composition: 10% tin and 90% lead was used as the anode. The ratio of the anode/cathode area was 1:1.

After preparation and refining of the chromium electrolyte, the chromium plating was applied from the electrolyte without additives.

Then, the chromium coating was applied from the electrolyte adding a combination of multilayer carbon nanotubes of "Taunit" series (80 mg/l) and nanodiamonds (12 g/l).

The first additive of the nanoscale material is an aqueous suspension of a diamond load

containing 62 wt. % of detonation nanodiamonds (DND) [5]. Before administering to the electrolyte, the suspension was treated with ultrasound using IL 100-6/4 at frequency of 22 kHz, the intensity of the sound is 786 W/cm² and the processing time equaled 30 minutes.

The second addition of the nanoscale material was the multilayer carbon nanotubes in the form of soluble effervescent tablets which were added to the volume of electrolyte to obtain a stable colloidal solution [6]. Carbon nanotubes were mixed with the following components: a surfactant

polyvinylpyrrolidone, sodium bicarbonate and citric acid, after which they were pressed into tablets. The operating pressure was 32 kg/mm². These agglomerates were dispersed under the action of the sodium carbon dioxide hydrocarbonate released when dissolved.

The highly dispersed metastable colloid state was achieved by the use of surfactants. Dissolution of the tablets was carried out at 55 °C for 12 hours.

In each option, the coating was applied on 5 parts. The microhardness of the resulting plating was measured using a PMT-3M hardness meter.

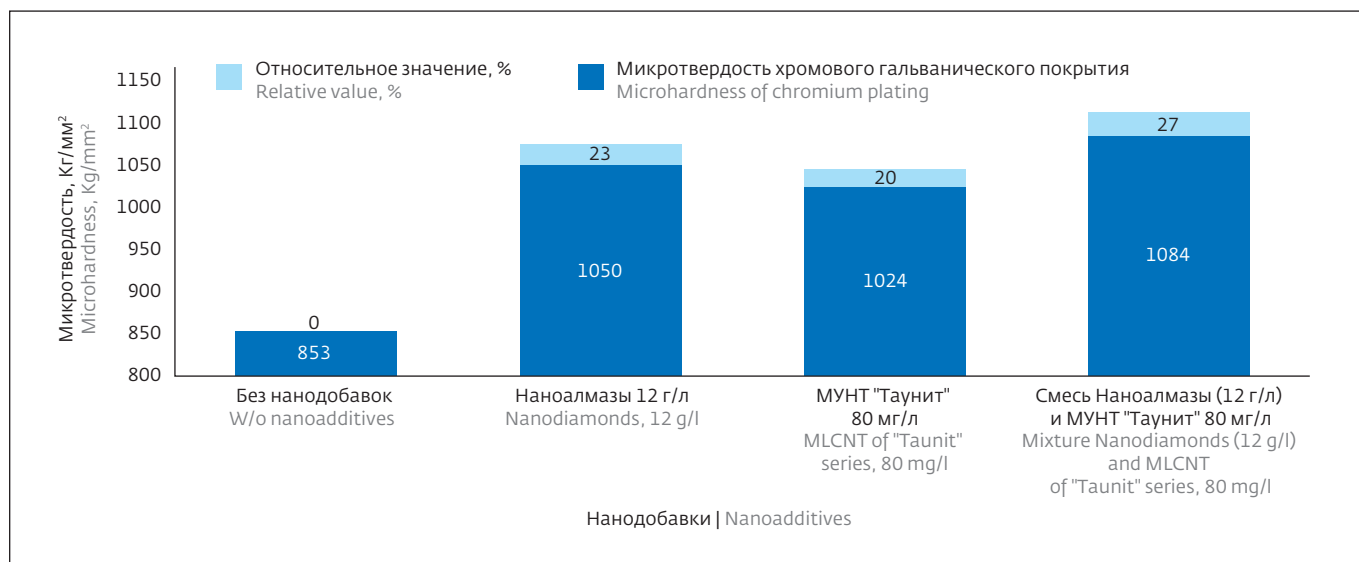


Рис.3. Сравнение между добавлением наноалмазов (12 г/л) и МУНТ (80 мг/л) по отдельности и их комбинаций
Fig.3. Comparison between the addition of nanodiamonds (12 g/l) and MLCNT (80 mg/l) separately and in their combinations

Далее осуществили нанесение хромового покрытия из электролита, в который была добавлена комбинация многослойных углеродных нанотрубок МУНТ "Таунит" (80 мг/л) и наноалмазов (12 г/л).

Первая добавка наноразмерного материала – водная суспензия алмазной шихты, содержащая 62 мас. % детонационных наноалмазов (ДНА) [5]. Перед введением в электролит суспензию обрабатывали ультразвуком на установке ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц, интенсивность звука 786 Вт/см², время обработки – 30 мин.

Вторая добавка наноразмерного материала представляла собой многослойные углеродные нанотрубки в виде растворимых шипучих таблеток, которые добавлялись в объем электролита для получения устойчивого коллоидного раствора [6]. Углеродные нанотрубки смешивались со следующими компонентами: поверхностно-активное вещество (ПАВ) – поливинилпирролидон; гидрокарбонат натрия и лимонная кислота – после чего запрессовывались в таблетки. Давление прессования составляло 32 кг/мм². Диспергирование этих агломератов

A PMT-3M microhardness meter is designed to measure microhardness of materials by pressing in the test material of the Vickers diamond tip with a square base of the quadruple pyramid, providing a geometric and mechanical semblance of prints as an indenter is deepened under the action of the load. The measurement of the print diagonals was performed using a FOM-1-16 photovoltaic ocular micrometer with automatic processing of measurement results. The measurement error was 2%.

On each sample, the microhardness was measured at 5 points, in which the prints where the prints were symmetrical, after which the

result was averaged. The averaging was performed on all 5 parts used in the experiment.

RESULTS

The results are presented in Table 1 and Fig.3.

The results of experiments to determine microhardness of the chromium plating with adding of multilayer carbon nanotubes "Taunit" (80 mg/l) and nanodiamonds (12 g/l) separately and their combinations are shown in Fig.3.

DISCUSSION

When the mixture of nanodiamonds is added with a

concentration of 12 g/l and the multilayer carbon nanotubes "Taunit" (80 mg/l), the microhardness of the chromium plating increases to 1,084 kg/mm².

The microhardness increased by 27% as compared with chromium plating obtained from a standard chromium electrolyte without additives. The results are not within the measurement error (which is 2% for the used instrument PMT-3).

Hence, addition of a mixture of nanodiamonds and multilayer carbon nanotubes "Taunit" allows of obtaining the microhardness that exceeds 4-7% of the values of

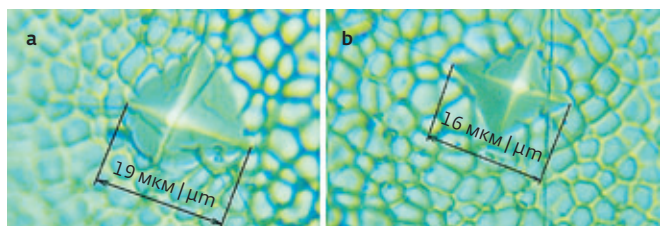


Рис.4. Примеры микроиндентирования. Хромовое покрытие: а – без добавок; б – со смесью наноалмазов (12 г/л) и МУНТ "Таунит" (80 мг/л)

Fig.4. Examples of microindenting Chromium plating: a – without additives; b – with a mixture of nanodiamonds (12 g/l) and MLCNT of "Taunit" series (80 mg/l)

осуществлялось воздействием выделяющегося при растворении гидрокарбоната натрия углекислого газа.

Результаты экспериментов по определению микротвердости хромового покрытия с добавлением многослойных углеродных нанотрубок "Таунит" (80 мг/л) и наноалмазов (12 г/л) по отдельности и их комбинаций приведены на рис.3.

ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении смеси наноалмазов с концентрацией 12 г/л и многослойных углеродных нанотрубок "Таунит" 80 мг/л микротвердость хромового покрытия увеличивается до 1084 кг/мм².

Увеличение микротвердости составляет 27% по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования

без добавок. Результаты не находятся в пределах погрешности измерений (которая для использованного прибора ПМТ-3 составляет 2%).

Таким образом, добавление смеси наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок "Таунит" позволяет получить значение микротвердости, превышающее на 4-7% значения этого качественного показателя при использовании наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок "Таунит" по отдельности.

На рис.4 показан пример микроиндентирования.

ВЫВОДЫ

Проведено экспериментальное исследование микротвердости полученного хромового гальванического покрытия из стандартного электролита, наномодифицированного смесью наноалмазов (12 г/л) и МУНТ "Таунит" (80 мг/л).

Экспериментально установлено, что добавление смеси наноалмазов (12 г/л) и МУНТ "Таунит" (80 мг/л) увеличивает микротвердость хромового покрытия. Выявлено, что наивысшая микротвердость была получена при добавлении смеси наноалмазов (12 г/л) и МУНТ "Таунит" (80 мг/л), микротвердость хромового покрытия увеличивается с 853 до 1084 кг/мм² (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет 27%).

Хромовое покрытие с повышенной микротвердостью (и, как следствие, с повышенной износостойкостью) представляет интерес для использования

this qualitative indicator when using nanodiamonds and multi-layer carbon nanotubes "Taunit" separately.

Figure 4 shows an example of microindenting.

CONCLUSIONS

The experimental study of the microhardness of the obtained chromium electroplating coating from a standard electrolyte modified by a mixture of nanodiamonds (12 g/l) and MLCNT of "Taunit" series (80 mg/l) was carried out.

It has been experimentally established that the addition of a

mixture of nanodiamonds (12 g/l) and the MLCNT "Taunit" (80 mg/l) increases the microhardness of the chromium plating. It was revealed that the highest microhardness was obtained by adding a mixture of nanodiamonds (12 g/l) and MLCNT "Taunit" (80 mg/l), the microhardness of the chromium plating increases from 853 to 1,084 kg/mm² (compared to chromium coating, obtained from the standard chromium electrolyte without additives, the increase of microhardness is 27%).

Chromium plating with increased microhardness (and, as a result, with increased wear

resistance) is of interest for use in parts subject to dynamic loads in friction mode. Lifetime of the chromium-coated parts obtained from electrolyte with a mixture of nanodiamonds (12 g/l) and the MLCNT of "Taunit" series (80 mg/l) is significantly higher than when these nanostructures are used separately or when a traditional chromium plating is used. ■

Declaration of Competing Interest. The author declares that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.



в деталях, подверженных динамическим нагрузкам в режиме трения. Срок эксплуатации деталей, хромовое покрытие на которых получено из электролита со смесью наноалмазов (12 г/л) и МУНТ "Таунит" (80 мг/л), существенно выше, чем при использовании этих наноструктур по отдельности или при использовании традиционного хромового покрытия.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Литовка Ю.В., Насрауи М., Кузнецова О.А., Майстренко Н.В. Модифицированные однослойными углеродными нанотрубками хромовые гальванические покрытия. Упрочняющие технологии и покрытия, 2018, т. 14, № 10, с. 463–465.
2. Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А., Ткачев А.Г., Попов Д.Ю., Столяров Р.А. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия. Гальванотехника и обработка поверхности, 2011, т. XIX, № 4, с. 29–33.
3. Dolmatov V.Yu., Burkat G.K., Myllymaki V., Vehanen A. Electrochemical Chromium-Diamond Coating. Journal of Superhard Materials, 2015, Vol. 37, No. 2, pp. 82–100.
4. Литовка Ю.В., Насрауи М. Хромовое гальваническое покрытие, модифицированное оксидом графена. НАНОИНДУСТРИЯ, 2020, т. 13, № 1(94), с. 34–38. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.1.34.38.
5. Патент № RU 2 384 524 С2 Российская Федерация, МПК С01В 31/06(2006.01), В82В 1/00(2006.01). Способ получения стабильной суспензии детонационных наноалмазов / Долматов В.Ю., Марчуков В.А., Суцев В.Г., Вертенникова М.В. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог" (ФГУП "СКТБ "Технолог"): № 2008117751/15, заявл.29.04.08: опубл. 20.03.10.
6. Дьяков И.А., Литовка Ю.В., Ткачев А.Г. Применение углеродных нанотрубок "ТАУНИТ" в гальванотехнике: монография. Саратов: Ай Пи Эр Медиа. 2018. 207 с.

Декларация о конфликте интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ИНФОПРОСТРАНСТВО
ФЕССИОНАЛОВ

ТЕХНОСФЕРА

Мы на  YouTube

**ВАЛИДАЦИОННАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
АСЕПТИКА**

**АТТЕСТАЦИЯ ЧИСТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД**

www.aseptica.biz

Тел.: (495) 249-02-42, (495) 585-88-15 E-mail: aseps5858815@gmail.com