

УДК 621.35

*М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, О. О. ОВЧАРЕНКО, В. О. ПРОСКУРИНА, Т. О. НЕНАСТИНА***ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ, МОДИФІКОВАНИХ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНІЮ**

Запропоновано метод осадження композиційних електрохімічних покриттів на основі міді та нікелю, модифікованих оксидом цирконію. Покриття отримували з електролітів-суспензій на основі сульфатних електролітів міднення та нікелювання з додаванням порошку оксиду цирконію, як дисперсної фази. Визначені мікроструктурні та механічні характеристики отриманих композитів Cu-ZrO₂ та Ni-ZrO₂, а саме мікротвердість та релаксаційну стійкість, що безпосередньо пов'язані з умовами електроосадження. Показано підвищення фізико-механічних властивостей матеріалів з зростанням вмісту в електроліті оксиду цирконію.

Ключеві слова: електроліт, композиційні електрохімічні покриття, дисперсна фаза, мікротвердість, релаксаційна стійкість.

**Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, О. А. ОВЧАРЕНКО, В. О. ПРОСКУРИНА, Т. А. НЕНАСТИНА
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ**

Предложен метод осаждения композиционных электрохимических покрытий на основе меди и никеля, модифицированных оксидом циркония. Покрытия получали из электролитов-суспензий на основе сульфатных электролитов меднения и никелирования с добавлением порошка оксида циркония, как дисперсную фазу. Определены микроструктурные и механические характеристики полученных композитов Cu-ZrO₂ и Ni-ZrO₂, такие как микротвердость и релаксационная стойкость в зависимости от условий электроосаждения. Показано повышение физико-механических свойств материалов с увеличением содержания в электролите оксида циркония.

Ключевые слова: электролит, композиционные электрохимические покрытия, дисперсная фаза, микротвердость, релаксационная стойкость.

**M. D. SAKHNENKO, M. V. VED', O. O. OVCHARENKO, V. O. PROSKURINA, T. O. NENASTINA
PROPERTIES OF COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS MODIFIED WITH ZIRCONIA**

The method is proposed for depositing composite electrochemical coatings based on copper and nickel modified with zirconium oxide. Coatings were obtained from electrolyte suspensions based on sulfate electrolytes of copper plating and nickel plating with the addition of zirconium oxide powder as a dispersed phase. Methods for determining the strength indices are proposed. The microstructural and mechanical characteristics of the obtained Cu-ZrO₂ and Ni-ZrO₂ composites, such as microhardness and relaxation stability, are determined depending on the conditions of electrodeposition. An increase in the physical and mechanical properties of materials is shown with an increase in the content of copper plating and nickel plating of zirconium oxide in electrolytes in comparison with monometallic analogs, and the influence of matrix material on microhardness and relaxation stability was revealed. The character of the dependences of the physical and mechanical properties on the content of the dispersed phase in electrolytes is established. The influence of the nature of the dispersed phase on the graininess of the coatings was studied, the size of the secondary phase particles in the composites was determined, and the influence of the particle concentration on the size of the conglomerates was determined.

Keywords: electrolyte, composite electrochemical coatings, dispersed phase, microhardness, relaxation resistance.

Вступ.

Промислово-технічний інтерес до матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями спонукає до створення композиційних матеріалів та покриттів на основі металевої матриці. Композиційні електрохімічні покриття (КЕП) являють собою металеву матрицю, до складу якої включені частинки твердої фази (оксиди, нітриди, сульфідні) [1, 2]. Інкорпорування до покриття частинок дисперсної фази суттєво впливає на показники твердості, зносостійкості, корозійної стійкості та надає поверхні нові характеристики (антифрикційні, магнітні, каталітичні). Оскільки структура інноваційних матеріалів може бути розроблена у відповідності від застосування, композити мають безмежні перспективи відносно матеріально-технічного забезпечення.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями.

Метод отримання композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) зводиться до

принципу співосадження з електролітів-суспензій частинок дисперсної фази різної форми та розміру. Перевагою методу електрохімічного осадження КЕП є його простота, економічність, надійність і доступність для широкого застосування, а відмінна риса полягає в тому, що дисперговані матеріали за рахунок періодичного чи безперервного перемішування електроліту знаходяться в статичному або динамічному контакті з поверхнею катода. Цим досягається можливість співосадження частинок з металом і створюються особливі умови його кристалізації. Методика електроосадження дозволяє синтезувати широкий ряд матричних металокерамічних композитів шляхом варіювання різних типів частинок дисперсної фази в поєднанні з різними розчинами електролітів. Властивості КЕП визначаються комбінацією компонентів, а також їх міжфазними характеристиками. В останній час спостерігається заінтересованість до наноконпозиційних електрохімічних покриттів [3].

КЕП з нанокристалевою металевою матрицею характеризуються значно більшою твердістю і

міцністю в порівнянні з їх мікрокристалевими аналогами. Збільшення фізико-механічних властивостей відбувається за рахунок високої щільності меж зерен, яке призводить до збільшення показників міцності або виявленню нових властивостей [4–7].

Процес електроосадження композиційних покриттів залежить від багатьох робочих параметрів. Основні фактори, що впливають на фізико-механічні властивості, є тип частинок та концентрація їх у розчині електроліту, а також густина струму та гідродинамічний стан [8–10].

В роботі були визначені мікроструктурні і механічні характеристики композитів Cu-ZnO₂ та Ni-ZnO₂, отриманих з сульфатних електролітів міднення та нікелювання з варіюванням вмісту частинок ZrO₂.

Методика експерименту. Електрохімічне осадження композитів на основі нікелю та міді проводили із сульфатних електролітів (табл. 1: 1.1 – розчин електроліту без додавання дисперсної фази, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 – розчин електроліту з додаванням дисперсної фази, відповідно 10, 25, 50, 100 г/дм³). Такі електроліти є простими за складом і стійкими в роботі. Осадження КЕП проводили з використанням методу гальванопластики при густині струму 1,5 – 2 А/дм², температурі 25 – 30 °С протягом 40 – 60 хв. Як дисперсну фазу використовували нанорозмірний оксид цирконію. Перед додаванням до електроліту ZrO₂ попередньо обробляли на диспергаторі УЗД-22/44 при частоті 22 кГц. Час обробки – 15 хв.

Таблиця 1 – Склад сульфатних електролітів нікелювання та міднення

Компоненти електроліту, г/дм ³	Номер електроліту				
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Склад електроліту нікелювання:					
NiSO ₄ ·7H ₂ O, нікель сульфат	200				
NiCl, нікель хлорид	30				
H ₃ BO ₃ , борна кислота	25				
ZrO ₂ , цирконій діоксид	–	10	25	50	100
Склад електроліту міднення:					
CuSO ₄ ·5H ₂ O, міді сульфат	200				
H ₂ SO ₄ , сульфатна кислота	50				
ZrO ₂ , цирконій діоксид	–	10	25	50	100

Фізико-механічні властивості мідних покриттів та їх структура залежать від умов осадження та змінюються в широких межах [11–12]. За фізичними характеристиками електролітична мідь відрізняється від металургійної міді, що знаходиться в рівноважному стані. Мідь, що отримана електроосадженням, має підвищені мікротвердість, електроопір та внутрішні напруження. Це пов'язано з будовою кристалічної решітки осадів міді, що містить підвищену кількість дефектів домішок.

Мікротвердість покриттів визначали методом вдавлювання алмазної піраміди з використанням твердоміра ПМТ-3 при навантаженні 0,2 кг тривалістю експозиції 10 с. Значення мікротвердості за Вікерсом H_V розраховували за співвідношенням:

$$H_V = 1854 \cdot P/d^2, \quad (1)$$

де P – навантаження, кг, d – діагональ вдавлювання піраміди, мкм. Виміри проводили не менше, ніж в трьох точках з наступним усередненням результатів.

Для визначення мікротвердості синтезованих покриттів та дослідження впливу природи дисперсної фази на зеренність покриттів, отримані зразки

піддавали анодній обробці в електроліті складу: H₂SO₄ – 500 г/дм³; H₂O – 500 г/дм³; напрузі 10 – 15 В; густині струму 50 – 100 А/дм² при температурі 18 – 25 °С, термін обробки 4 – 7 с.

Дослідження поверхні зразків композитів визначали за допомогою мікроскопу марки МИМ-7. Фотографії поверхонь отримували при збільшенні в 100–100000 разів.

Визначення межі текучості, міцності, пластичності проводили з використанням установки TIRA-test-2300. Товщина електроосаджених фольг та КЕП міді і нікелю змінювалась від 10 мкм до 100 мкм в залежності від часу електролізу. Для дослідження фізико-механічних властивостей обрані зразки товщиною 20 – 50 мкм.

Результати та їх обговорення. Структура композитів міді і нікелю являє собою поліедричні зерна з частинками другої фази ZrO₂ (рис. 1). Частинки другої фази розташовані у зернах та по межах зерен, середній розмір частинок складає ZrO₂ < 1 мкм. При збільшенні концентрації другої фази в електроліті з 50 до 100 г/дм³ спостерігається схильність частинок оксиду цирконію до агрегації та утворення конгломератів, при цьому подрібнення зерен виявляється незначним.

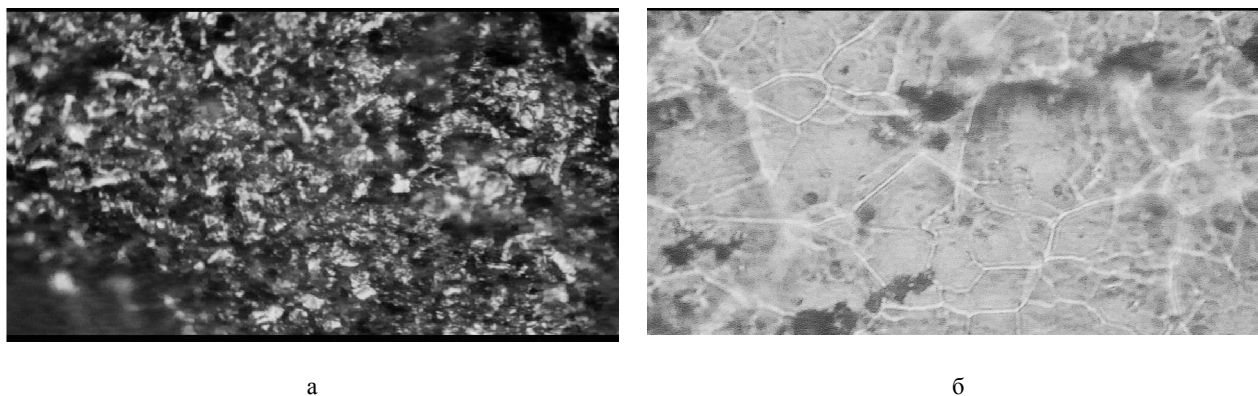


Рис. 1 – Мікроструктура електроосаджених композиційних покриттів Cu-ZnO₂ (а) та Ni-ZnO₂ (б)

Визначення мікротвердості застосовують для оцінки міцності та пластичності металевих покриттів. Знання межі текучості дає можливість визначити здатність матеріалу протистояти невеликим пластичним деформаціям.

Межа міцності відповідає максимальному навантаженню, що витримує зразок матеріалу до руйнування. В цілому ці знання дають можливість виявити поведінку матеріалів при деформації та руйнуванні від дії зовнішнього навантаження, тим

самим визначити надійність та довговічність покриття.

Характеристики міцності металевих покриттів в значному ступені залежать від структурних недосконалостей, які є внутрішніми дефектами кристалічної ґратки.

За результатами вимірювань встановлено, що введення в розчин електроліту оксиду цирконію надає значний вплив на міцність отриманих композитів(рис. 2).

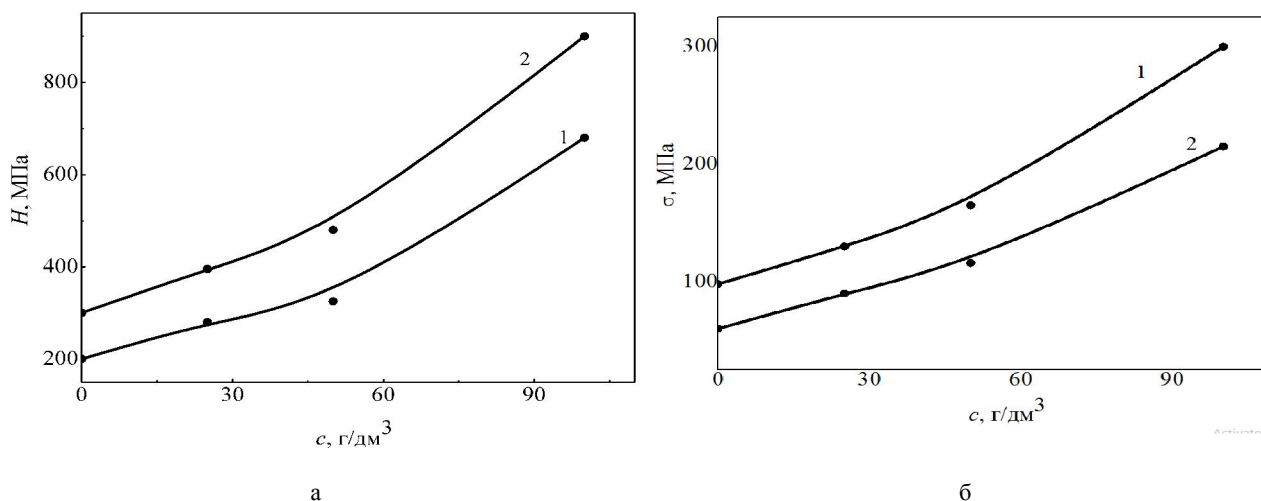


Рис. 2 – Залежність мікротвердості (а) та межі текучості (б) від вмісту оксиду церконію для композитів Ni-ZrO₂ (1) і Cu-ZrO₂ (2)

Зміцнення металу дисперсною фазою обумовлено тим, що утворюються дрібні виділення другої фази в матриці основного металу, які створюють додаткові перешкоди для руху.

З концентраційних залежностей характеристик міцності видно, що при збільшенні вмісту дисперсної фази в електроліті від 25 до 100 г/дм³ значення мікротвердості для Ni-ZrO₂ збільшується з 240 до 650 МПа, межі текучості від 120 до 300 МПа.

Аналогічна тенденція спостерігається і для композитів з мідною матрицею. Значення мікротвердості збільшується з 380 до 900 МПа, межі текучості від 70 до 200 МПа.

Причина такої поведінки композитів обумовлена присутністю частинок ZrO₂, які виступають в ролі надійного перешкоди руху дислокацій, що характерно для дисперсного механізму зміцнення по Оровану (огинання частинок другої фази дислокаціями).

Релаксаційна стійкість мідних і нікелевих композитів (рис. 3) від вмісту оксиду цирконію при концентрації зміцнювальної фази в електроліті менше 50 г/дм³ досить незначна, що пояснюється нерівноважним станом структури.

Встановлено, що залежності характеристик міцності від вмісту вторинної фази носять нелінійний характер.

Виявлена залежність справедлива як для композитів нікелю, так і для мідних композитів.

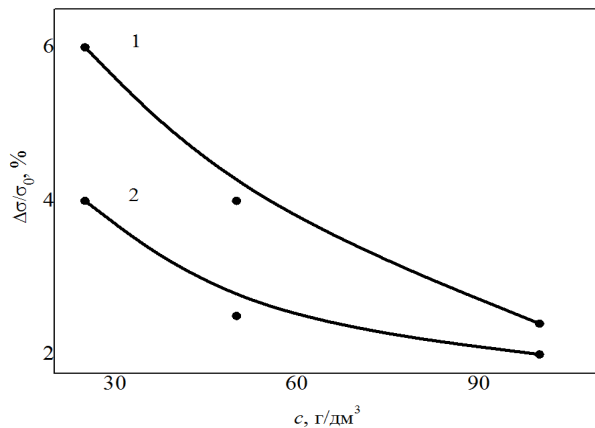


Рис. 3 – Залежність релаксаційної стійкості від вмісту оксиду цирконію для композитів Ni-ZrO₂ (1) і Cu-ZnO₂ (2)

При збільшенні вмісту оксиду цирконію релаксаційна стійкість зростає завдяки збільшенню

щільності бар'єрів для дислокацій, а також свідчить про збільшення міцності покриттів.

Висновки

1. Проведені дослідження фізико-механічних властивостей композитів Cu-ZnO₂ та Ni-ZnO₂ показали, що відбувається підвищення характеристик міцності з підвищенням вмісту частинок оксиду цирконію.

2. З отриманих концентраційних залежностей фізико-механічних властивостей композиту Cu-ZnO₂ витікає, що при збільшенні вмісту другої фази в електроліті міднення та нікелювання значення мікротвердості та межа текучості композиційних електрохімічних покриттів як на основі нікелю, так і на основі міді зростає в 2,5–3 рази порівняно із металом-матрицею.

3. Виявлено вплив матеріалу матричного металу т на величину межі текучості, а саме композити нікелю мають вищі характеристики міцності, ніж мідні.

4. Доведено, що композиційні електрохімічні покриття на основі міді та нікелю, модифікованих діоксидом цирконію відповідає сучасним напрямкам розвитку технологій щодо синтезу та застосування композиційних матеріалів.

Список літератури:

1. Данилов Ф.И., Васильева Е.А., Сменова И.В., Проценко В.С. Электроосаждение композиционных покрытий Fe-ZnO₂ (+ 3% Y₂O₃). *Вопросы химии и химтехнологии*, 2013. №6. С. 111–114.
2. Ovcharenko O. O., Sakhnenko N. D., Ved' M.V. Electrodeposition and Physicomechanical Properties of Coatings and Foil of Copper Reinforced with Nanosize Aluminum Oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. vol. 87, №. 5, pp. 596–600.
3. Ovcharenko O., Sakhnenko N., Ved M. Copper (nickel) based composite coatings reinforced with nanosized oxides. *Functional materials*, 2015, vol. 22(1), pp. 105–109.
4. Yousefpour M., Rahimi A. Characterization and selection of optimal parameters to achieve the best tribological performance of the electrodeposited Cr nanocomposite coatings. *Mater. Desing*, 2014, vol. 54, pp. 382–389.
5. Brooks I., Lin P., Palumbo G., Hibbard G.D., Erb U. Analysis of hardness-tensile strength relationships for electroformed nanocrystalline materials. *Mater. Sci.*, 2008, pp. 412–419.
6. Ovcharenko O.O., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. Electrochemical Synthesis of Nickel-Based Composite Materials Modified with Nanosized Aluminum Oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88. no. 2, pp. 267–271.
7. Ovcharenko O.O., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. Physicomechanical properties of Cu-Al₂O₃ electroplating compositions. *Materials Science*, 2015, vol. 50, № 5, pp. 646–652.
8. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coat. Tehnol*, 2006, pp. 371–383.
9. Овчаренко О.О., Сахненко М.Д., Ведь М.В. Фізико-механічні властивості композиційних електрохімічних покриттів і фольг на основі нікелю, армованих Al₂O₃. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 2017, вип. 3. С. 76–85.
10. Galikova Z., Chovancova M., Danielik V. Properties of Ni-W alloy coatings on steel substrate. *Chem Pap*, 2006, vol. 60, pp. 353–359.
11. Genc A., Ovecoglu M.L., Baydogan M., Turan S. Fabrication and characterization of Ni-W solid solution alloys via mechanical alloying and pressureless sintering. *Mater. Design*, 2012, vol. 42, pp. 495–504.
12. Chaudhari A.K., Singh V.B. Structure and properties of electro co-deposited Ni-Fe/ZnO₂ nanocomposites from ethylene glycol. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, pp. 7021–7037.

Bibliography (transliterated):

1. Danilov F.I., Vasil'eva E.A., Semenova I.V., Prosenko V.S. Elektroosagdenie kompozisionnykh pokrytiy Fe-ZnO₂ (+ 3% Y₂O₃) [Electrodeposition of composite coatings Fe-ZnO₂ (+ 3% Y₂O₃)]. *Voprosi himii i himtehnologii* [Questions of chemistry and chemistry's technology], 2013, no 6, pp. 111–114.
2. Ovcharenko O.O., Sakhnenko N.D., Ved' M.V.. Electrodeposition and Physicomechanical Properties of Coatings and Foil of Copper Reinforced with Nanosize Aluminum Oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 5, pp. 596–600.
3. Ovcharenko O., Sakhnenko N., Ved M. Copper (nickel) based composite coatings reinforced with nanosized oxides. *Functional materials*, 2015, vol. 22(1), pp. 105–109.
4. Yousefpour M., Rahimi A. Characterization and selection of optimal parameters to achieve the best tribological performance of the electrodeposited Cr nanocomposite coatings. *Mater. Desing*, 2014, vol. 54, pp. 382–389.
5. Brooks I., Lin P., Palumbo G., Hibbard G.D., Erb U. Analysis of hardness-tensile strength relationships for electroformed nanocrystalline materials. *Mater. Sci.*, 2008, pp. 412–419.
6. Ovcharenko O.O., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. Electrochemical Synthesis of Nickel-Based Composite Materials Modified with Nanosized Aluminum Oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, no. 2, pp. 267–271.
7. Ovcharenko O.O., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. Physicomechanical properties of Cu-Al₂O₃ electroplating compositions. *Materials Science*, 2015, vol. 50, no 5, pp. 646–652.
8. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coat. Tehnol.*, 2006, pp. 371–383.
9. Ovcharenko O.O., Sakhnenko M.D., Ved' M.V. Fizyko-mekhanichni vlastyivosti kompozicionnykh elektrokhimichnykh pokryttiv i fol'g na osnove nikelyu, armovanikh Al₂O₃ [Physical and mechanical properties of composite electrochemical coatings and foil based on nickel, reinforced with Al₂O₃] *Fizika himija mehanika materialiv* [Physical-chemistry mechanic of matereal], 2017, vol. 3, pp. 76–85.
10. Galikova Z., Chovancova M., Danielik V. Properties of Ni-W alloy coatings on steel substrate. *Chem Pap.*, 2006, vol. 60, pp. 353–359.
11. Genc A., Ovecoglu M.L., Baydogan M., Turan S. Fabrication and characterization of Ni-W solid solution alloys via mechanical alloying and pressureless sintering. *Mater. Design.*, 2012, vol. 42, pp. 495–504.
12. Chaudhari A.K., Singh V.B. Structure and properties of electro co-deposited Ni-Fe/ZnO₂ nanocomposites from ethylene glycol. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, pp. 7021–7037.

Поступила (received) 23.05.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola Dmytrovych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5525-9525>; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna Vitaliyivna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5719-6284>; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Овчаренко Ольга Олександрівна (Овчаренко Ольга Александровна, Ovcharenko Olga Olexandryvna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7401-9340>; e-mail: olgaovcharenko@kpi.kharkov.ua

Проскуріна Валерія Олегівна (Проскурина Валерия Олеговна, Proskurina Valeriya Olegivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4215-4190>; e-mail: voproskurina@gmail.com

Ненастіна Тетяна Олександрівна (Ненастина Татьяна Александровна, Nenastina Tetyana Olexandryvna) – кандидат технічних наук, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожно-будівельних матеріалів і хімії, м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6108-4023>; e-mail: nenastina@ukr.net