

## ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИВІВ І ФОЛЬГ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ, АРМОВАНИХ $Al_2O_3$

М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, О. О. ОВЧАРЕНКО

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"*

Описано електрохімічний метод формування композиційних електрохімічних покривів (КЕП) і фольги на основі нікелю, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію, з сульфатного електроліту. Запропоновано механізм формування композитів і математичну модель, яка відображає зв'язок між вмістом зміцнювальної фази в КЕП та концентрацією гідрозолу  $Al_2O_3$  в електроліті. Методом СЕМ та рентгено-спектрального мікроаналізу встановлено вплив наночастинок  $Al_2O_3$  на морфологію та розмір зерна композитів. Методом атомної силової мікроскопії визначено топографію КЕП і фольги та доведено формування рівномірно глобулярної структури за введення  $Al_2O_3$ . Інкorporація нанорозмірних частинок  $Al_2O_3$  до матриці основного металу сприяє зменшенню розмірів зерен і поліпшенню механічних властивостей композитів: мікротвердість і границя міцності композитів збільшуються в 1,5–2 рази і спостерігається значне зростання границі текучості порівняно із нікелевим покритвом. Корозійна тривкість КЕП зростає внаслідок включення частинок оксиду алюмінію і за глибинним показником корозії  $k_t = 10^{-3}$  mm/year Ni- $Al_2O_3$  можна віднести до групи вельми тривких матеріалів.

**Ключові слова:** композиційні покриття, електролітична фольга, нанорозмірний оксид алюмінію, гідрозоль оксиду алюмінію, мікротвердість, границя міцності, границя текучості, корозійна тривкість.

Розвиток і впровадження нанотехнологій відкриває широкі перспективи для розробки новітніх матеріалів, які викликають значний інтерес для багатьох галузей промисловості. Завдяки створенню матеріалів з унікальними фізико-механічними властивостями можна вирішити важливу науково-технічну задачу формування міцних, зносотривких і одночасно легких конструкцій, що важливо, зокрема, для авіабудування та суміжних галузей. Поліпшення експлуатаційних характеристик в композитах пов'язано з використанням двох матеріалів різної міцності і модуля пружності. Найактивніше досліджують композиційні покриття, модифіковані нанорозмірними частинками, оскільки введення навіть невеликої кількості наночастинок зміцнювальної фази в основний метал дає змогу не тільки підвищити твердість і міцність матеріалу, але і зберегти пластичність металеві матриці [1–4].

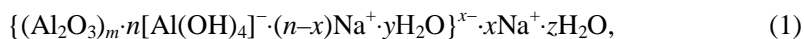
Композиційні електрохімічні покриття (КЕП) синтезують з електролітів-суспензій, дисперсною фазою яких можуть бути тверді частинки оксидів, карбідів, боридів, нітридів, силіцидів тощо. Оксид алюмінію має високу механічну міцність і є доступним матеріалом, що і сприяє створенню композиційних електрохімічних покривів та фольг, армованих нанорозмірним  $Al_2O_3$  [5].

Гальванічні покриття нікелем використовують для зменшення абразивного зносу деталей в умовах сухого тертя з невеликими навантаженнями, а також для підвищення корозійної тривкості виробів, які експлуатуються в атмосферних умо-

вах. Властивості нікелевих покриттів значною мірою залежать від складу електролітів та режимів електролізу, а електроосадження нікелю має низку особливостей. Нікелеві покриття є поруватими, оскільки розряд іонів металу відбувається за високої катодної поляризації та низької перенапруги водню, що призводить до виділення водню одночасно з металом. Найпоширенішими в промисловості є сульфат-хлоридні електроліти нікелювання, що містять доступні речовини, невибагливі у приготуванні та експлуатації [6]. Однак для нарощування товстих і пластичних нікелевих покриттів найбільший практичний інтерес викликають сульфатні електроліти [7]. Це і зумовило мету роботи, яка полягала в опрацюванні сульфатного електроліту нікелювання для електролітичного синтезу КЕП і фольг, армованих нанорозмірними частинками оксиду алюмінію, та визначенні впливу інкорпорованих частинок на фізико-механічні і корозійні властивості композитів.

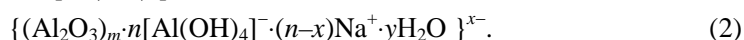
**Матеріали та методи досліджень.** Кінетичні закономірності і механізм формування композитів визначали за результатами поляризаційних вимірювань на потенціостаті IPC-PRO M з програмним забезпеченням системи генерації, реєстрації та обробки сигналів. Швидкість розгортання потенціалу  $v$  варіювали в інтервалі  $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Досліджували у термостатованій триелектродній комірниці, хлоридсрібний електрод порівняння приєднували до комірки електролітичним містком. Всі потенціали наведено за стандартним водневим електродом. Обробляли результати поляризаційних вимірювань і аналізували одержані залежності за відомим алгоритмом [8].

Композити на основі нікелю одержували з сульфатного електроліту такого складу ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): сульфат нікелю  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2 - 1,4$ ; хлорид нікелю  $\text{NiCl}_2 - 0,1$ ; боратна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,35$ , за варіювання вмісту дисперсної фази (гідрозоль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) від 0,01 до 0,05. Хлорид нікелю та боратну кислоту додавали в електроліт для депасивації анодів та підтримання рН на рівні 4,0...4,5. Після приготування базового електроліту до його складу додавали гідрозоль оксиду алюмінію, який містить колоїдні частинки типу



одержані методом хімічного диспергування за принципом “зверху–вниз” [9].

Під впливом електричного поля відбувається розшарування зарядів у міцелі (1) по площині ковзання, в результаті чого гранула набуває заряду потенціал-визначальних іонів  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ :



Катіони  $\text{Ni}^{2+}$  заміщують протиіони  $\text{Na}^+$  у гранулі (2) та адсорбуються на її поверхні, що сприяє міграції частинок дисперсної фази до катода та включенню у матрицю нікелю під час електроосадження.

Електролітичний синтез композиційних покриттів і фольг на основі нікелю здійснювали з використанням стабілізованого джерела постійного струму марки Б5-47 за густини струму  $2 \dots 3 \text{ A} / \text{dm}^2$  і температури  $20 \dots 25^\circ\text{C}$ . Покриття осаджували на зразки зі сталі 20, які підготовлювали за стандартною методикою [10], а фольгу отримували на попередньо полірованій до дзеркального блиску поверхні зразків зі сталі X18H10T [11]. Товщина покриттів залежала від тривалості електроосадження і становила  $1 \dots 5 \text{ }\mu\text{m}$ , для механічних випробувань виготовляли фольгу завтовшки  $20 \dots 30 \text{ }\mu\text{m}$ . Як анод використовували нікель марки НП1, співвідношення площі катода і анода становило 1:5.

Встановлення фізико-механічних характеристик КЕП (мікротвердості, границь міцності  $\sigma_B$  та текучості  $\sigma_T$ ) має важливе значення, оскільки дає можливість прогнозувати поведінку матеріалів під час деформації та руйнування під дією зовнішнього навантаження, і завдяки цьому визначати надійність та довговіч-

ність покриття [12, 13]. Фізико-механічні випробування композитів Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> здійснювали за кімнатної температури на машині для механічних випробувань TIRAtest-2300 зі швидкістю сканування 0,36 mm/min. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3 методом втискання алмазної піраміди за навантажень 50 та 100 g з витримкою 10 s.

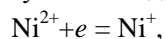
Морфологію поверхні КЕП досліджували сканівним електронним мікроскопом (СЕМ) Zeiss EVO 40XVP. Зображення отримували за допомогою реєстраційних вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронним пучком, що дало змогу дослідити топографію з високою роздільною здатністю та контрастністю. Склад КЕП визначали шляхом реєстрації характеристичного рентгенівського спектра, отриманого за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали пучком електронів з енергією 15 keV, оброблюючи ним зразки.

Стан поверхні композитів досліджували методом атомно-силової зондової мікроскопії. Вимірювали в стандартних умовах за допомогою сканівного зондового мікроскопа NT-206 (зонд CSC-37 кантилівер В, радіус заокруглення зонда 10 nm), мінімальний крок сканування 0,3 nm, швидкість сканування до 10 μm/s.

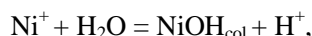
Визначали корозійну тривкість КЕП на основі нікелю і нікелевих покриттів у модельних середовищах: 3%-му розчині хлориду натрію (pH 7) і 1 mol·dm<sup>-3</sup> сульфату натрію з додаванням гідроксиду натрію до pH 11. Анодні і катодні поляризаційні залежності реєстрували потенціостатом IPC-PRO M за швидкості розгортання потенціалу 2 mV·s<sup>-1</sup>. Густина струму корозії  $i_{\text{corr}}$  і потенціал корозії  $E_{\text{corr}}$  визначали графічним методом у точці перетину лінійних ділянок анодних і катодних поляризаційних залежностей у напівлогарифмічних координатах  $\lg i - \Delta E$ . Глибинний показник корозії  $k_h$  (mm/year) розраховували за струмом корозії відповідно до алгоритму [14].

**Результати та їх обговорення.** Аналіз поляризаційних залежностей, одержаних на сталевій підкладці у базовому сульфатному електроліті нікелювання за варіювання вмісту нанозолу оксиду алюмінію, свідчить, що додавання дисперсної фази призводить до збільшення робочого і граничних струмів (рис. 1а). Також за додавання до електроліту суспензії Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається незначний зсув стаціонарного потенціалу до позитивніших значень. При цьому спостерігаємо зсув потенціалів піка та напівпіка в напрямку від'ємніших значень з ростом вмісту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в електроліті, тоді як різниця між потенціалами піка та напівпіка залишається майже незмінною. Збільшується гранична густина струму за відновлення іонів Ni<sup>2+</sup> через декілька чинників. Як відомо, під час нікелювання відбувається суміщена парціальна реакція виділення водню, яка призводить до залуження приелектродного шару і утворення гідроксиду нікелю, що викликає пасивацію катода та гальмування цільової реакції. Але гранула гідрозолу оксиду алюмінію містить потенціал-визначальні гідроксид-іони, тому утворені в приелектродному шарі OH<sup>-</sup> іони поглинатимуться колоїдною частинкою, завдяки чому знижується ймовірність локального залуження і пасивації катода, що і сприяє зростанню граничної густини струму. Крім того, за додавання дисперсної фази іони нікелю зв'язуються з гранулою гідрозолу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та не беруть участі у формуванні пасивувальної фази гідроксидів. Отже, дисперсна фаза є не тільки буферним додатком, а й виконує роль додаткового ліганду. Крім того, асоціація гранул з Ni<sup>2+</sup> призводить до інтенсивнішого перемішування прикатодного дифузійного шару, що, своєю чергою, сприяє зростанню катодної густини струму пропорційно концентрації гідрозолу.

Таким чином, за відсутності гідрозолу імовірним є перебіг реакції за класичною схемою, яка включає гальмування стадії приєднання першого електрона:



накопичення іонів  $\text{Ni}^+$  в прикатодному просторі та їх гідроліз з утворенням колоїдної фази  $\text{NiOH}_{\text{col}}$



яка і пасивує катод. Водночас у парціальній реакції відновлення водню утворюється атомарна форма  $\text{H}_{\text{ad}}$ , яка бере участь у формуванні покриття з колоїдної фази  $\text{NiOH}_{\text{col}}$ :

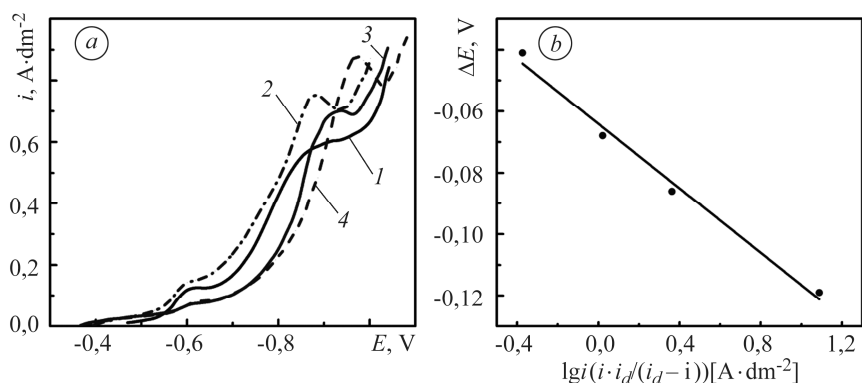
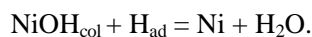


Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності сталевго електрода в розчині  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$  на фоні  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (a) без (1) та з додаванням дисперсної фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (2);  $0,015$  (3);  $0,02$  (4) і залежність перенапруги від швидкості процесу (b).

Fig. 1. Cathodic voltammograms of steel electrode in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$  solution and  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (a) without (1) and with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersion addition:  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (2);  $0.015$  (3);  $0.02$  (4), and overvoltage dependence on the process rate (b).

За присутності гідрозолу алюмінію механізм дещо верифікується внаслідок стабілізації розчину електроліту в приелектродному шарі навіть за переребігу реакції виділення водню, що унеможливило виділення фази  $\text{NiOH}_{\text{col}}$  та позитивно впливає на реалізацію цільової реакції.

За результатами аналізу поляризаційних залежностей виявлено, що лінеаризація спостерігається для залежності  $\lg(i \cdot i_d / (i_d - i)) - \Delta E$  (рис. 1b), яка свідчить про перебіг електродних реакцій в режимі змішаної кінетики.

Встановлення загальної форми оператора, який в явному вигляді пов'язує граничну густину струму  $i_d$  (швидкість електроосадження) з вмістом дисперсної фази  $c_{\text{dis}}$ , є доволі складним завданням, тому для його вирішення скористались аналізом впливу головних чинників. З високим ступенем імовірності можна припустити, що наведені графічні залежності  $i_d = f(c_{\text{dis}})$  є фрагментами логістичної кривої, яка має вигляд гладкої монотонної нелінійної функції та для сульфатного електроліту нікелювання з гідрозолем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  має тренд, що вказує на зростання граничної густини струму із підвищенням вмісту дисперсної фази (рис. 2). За таких обставин доцільно апроксимувати цільову функцію феноменологічним рівнянням [15]

$$i_d = a \cdot \exp(b \cdot c_{\text{dis}}). \quad (3)$$

Неважко переконатись, що при  $c_{\text{dis}} = 0$  результатом обчислення буде значення граничної густини струму в базовому електроліті за відсутності в розчині дисперсної фази. Для визначення параметрів рівняння (3) також здійснимо його лінеаризацією шляхом логарифмування (рис. 2b). За результатами обчислення встановили параметри феноменологічного рівняння: форми  $a = 0,42$  та масштабу  $b = 45$ . Таким чином, цільова функція, що пов'язує граничну густину струму в

електроліті для синтезу КЕП на основі нікелю з вмістом дисперсної фази, має вигляд

$$i_d = 0,42 \cdot \exp(45 \cdot c_{\text{dis}}). \quad (4)$$

Зіставлення експериментальних і розрахункових результатів свідчить про доволі високий ступінь їх узгодженості (рис. 2с), тому застосування рівняння (4) дає можливість керувати електросинтезом композитів.

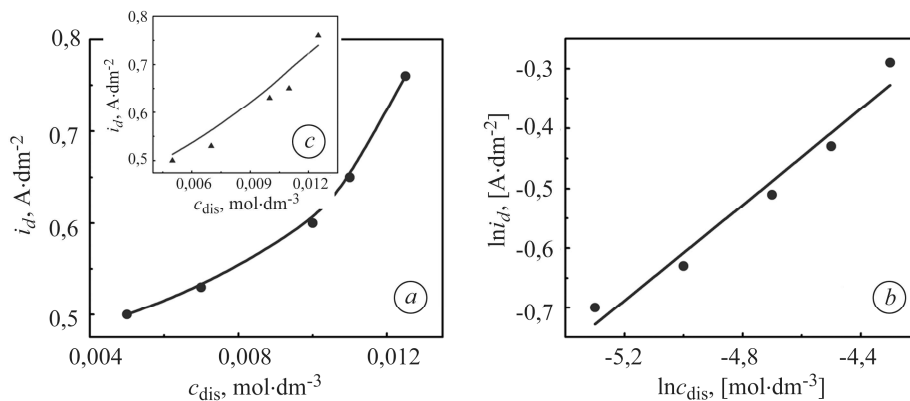


Рис. 2. Залежність граничної густини струму  $i_d$  відновлення нікелю з сульфатного електроліту від концентрації дисперсної фази  $c_{\text{dis}}$  (а) та її апроксимація (б); с – експериментальна (точки) та розрахована (суцільна лінія) залежності.

Fig. 2. Dependence of limiting current density  $i_d$  for nickel renovation from sulfamate electrolyte on disperse phase concentration  $c_{\text{dis}}$  (a) and its approximation (b); c – experimental (points) and calculated (solid line) dependences.

Тестували механічні властивості композитів Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на зразках фольги, ідентичної за складом до КЕП. За результатами вимірювань встановлено, що введення в розчин електроліту навіть незначної кількості нанорозмірних частинок оксиду алюмінію суттєво впливає на міцність синтезованих матеріалів (рис. 3). Мікротвердість КЕП зростає від 1800 до 2900 МПа, границі міцності від 550 до 1200 МПа, текучості від 150 до 980 МПа зі збільшенням вмісту фази Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 0,25 до 1,5 g·dm<sup>-3</sup>. Зміцнення металеві матриці дисперсною фазою іншої природи полягає у створенні полів напружень, які є додатковою перешкодою під час взаємодії рухомих дислокацій з частинками, внаслідок чого суттєво підвищується міцність матеріалу [16].

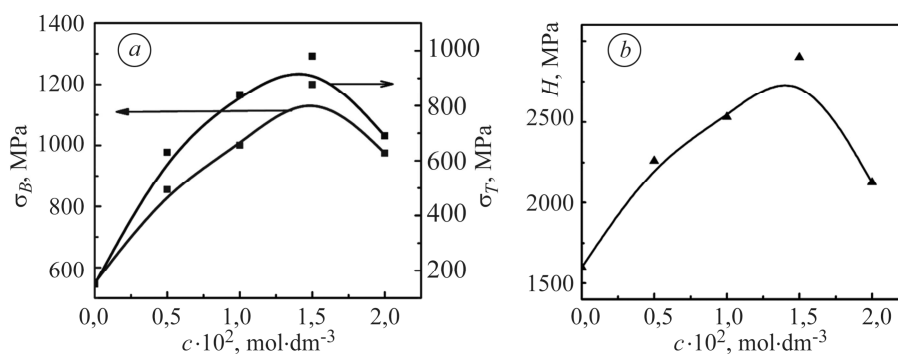


Рис. 3. Вплив вмісту частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в електроліті осадження на границі міцності  $\sigma_B$ , текучості  $\sigma_T$  (а) та мікротвердість  $H$  (б) фольги Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. 3. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in the deposition electrolyte on the tensile strength  $\sigma_B$ , yield strength  $\sigma_T$  (a) and microhardness  $H$  (b) of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foil.

Екстремальний характер концентраційних залежностей характеристик міцності КЕП Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пояснюється тим, що за досягнення певної критичної концентрації зростає щільність дислокацій, яка впливає на рухливість міжфазових меж, а саме на проковзування на межі частинки оксиду алюмінію–металева матриця, а також на анігіляцію дефектів. Подальше збільшення вмісту оксиду алюмінію в електроліті призводить до виникнення мікроефектів у КЕП, які згодом переростають у мікротріщини, що, своєю чергою, призводить до руйнування кристалічної структури.

З аналізу складу поверхні композитів Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видно, що з підвищенням концентрації нанорозмірних частинок оксиду алюмінію в розчині електроліту зростає їх вміст і в композиті, а саме: за результатами дослідження елементного складу композитів Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> встановлено підвищення вмісту алюмінію в інтервалі 0,33...1,13 at.% і кисню 2,47...8,68 at.% зі збільшенням концентрації дисперсної фази в електроліті від 0,005 до 0,02 mol·dm<sup>-3</sup>. На рис. 4 подана зміна морфології поверхні. За найменшої концентрації є чіткий розділ на межі частинка–металева матриця (рис. 4a). Зростання вмісту оксиду алюмінію у складі КЕП сприяє ущільненню покриття і подібненню зерен (рис. 4b, c).

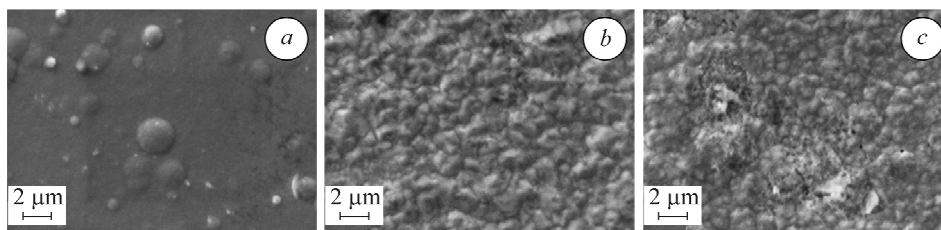


Рис. 4. Морфологія поверхні покриттів на основі нікелю, осаджених з сульфатного електроліту за додавання дисперсної фази Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кількості,  $c \cdot 10^2$  (mol·dm<sup>-3</sup>): 0,5 (a); 1,0 (b); 1,5 (c). Густина струму – 1,5 A·dm<sup>-2</sup>, тривалість електролізу – 45 min. Вміст елементів (at.%): a – 97,21 Ni, 0,33 Al, 2,47 O; b – 96,67 Ni, 0,49 Al, 2,69 O; c – 90,04 Ni, 1,13 Al, 8,68 O.

Fig. 4. Surface morphology and composition of nickel based coatings, deposited from sulfamate electrolyte with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed phase of concentration,  $c \cdot 10^2$  (mol·dm<sup>-3</sup>): 0.5 (a); 1.0 (b); 1.5 (c).

Current density – 1.5 A·dm<sup>-2</sup>, electrolysis time – 45 min. Element content (at.%): a – 97.21 Ni, 0.33 Al, 2.47 O; b – 96.67 Ni, 0.49 Al, 2.69 O; c – 90.04 Ni, 1.13 Al, 8.68 O.

Поверхня систем Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є досить розвиненою, але КЕП (рис. 5a, c) порівняно із фольгою (рис. 5e, g) є шорсткішими, дрібнокристалічними і характеризуються широким діапазоном розмірів зерен у межах однакової області сканування, про що свідчать результати атомно-силової зондової мікроскопії.

Слід також відзначити, що наночастинки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мають тенденцію до злипання та утворення конгломератів. Профіль перетину кристаліту між маркерами 1 і 2 свідчить, що розмір зерен КЕП становить 50...300 nm (рис. 5b, d), тоді як фольги – 180...200 nm (рис. 5f, h). Різниця виступів та впадин рельєфу КЕП розподілена нерівномірно по перетину і коливається у межах 10...300 nm на відміну від рівномірно розподіленої різниці (100 nm) для фольги. Така релаксація поверхні фольги, порівняно із адгезованим покритвом, обумовлена значними внутрішніми напруженнями, притаманними саме осадам електролітичного нікелю, а оскільки структура покриттів, сформованих на поверхні полірованої підкладки, є досконалішою, це зменшує інтенсивність напружень і шорсткість поверхні.

Структура поверхні композитів, розмір зерен і розвиток їх меж суттєво впливають не тільки на механічні властивості матеріалів, а й на їх корозійну поведінку в агресивних середовищах. Катодні гілки поляризаційних залежностей нікелевого покриття і КЕП Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у модельному середовищі 3%-го NaCl мають ідентичний характер (рис. 6a), що свідчить про однаковий механізм процесу.

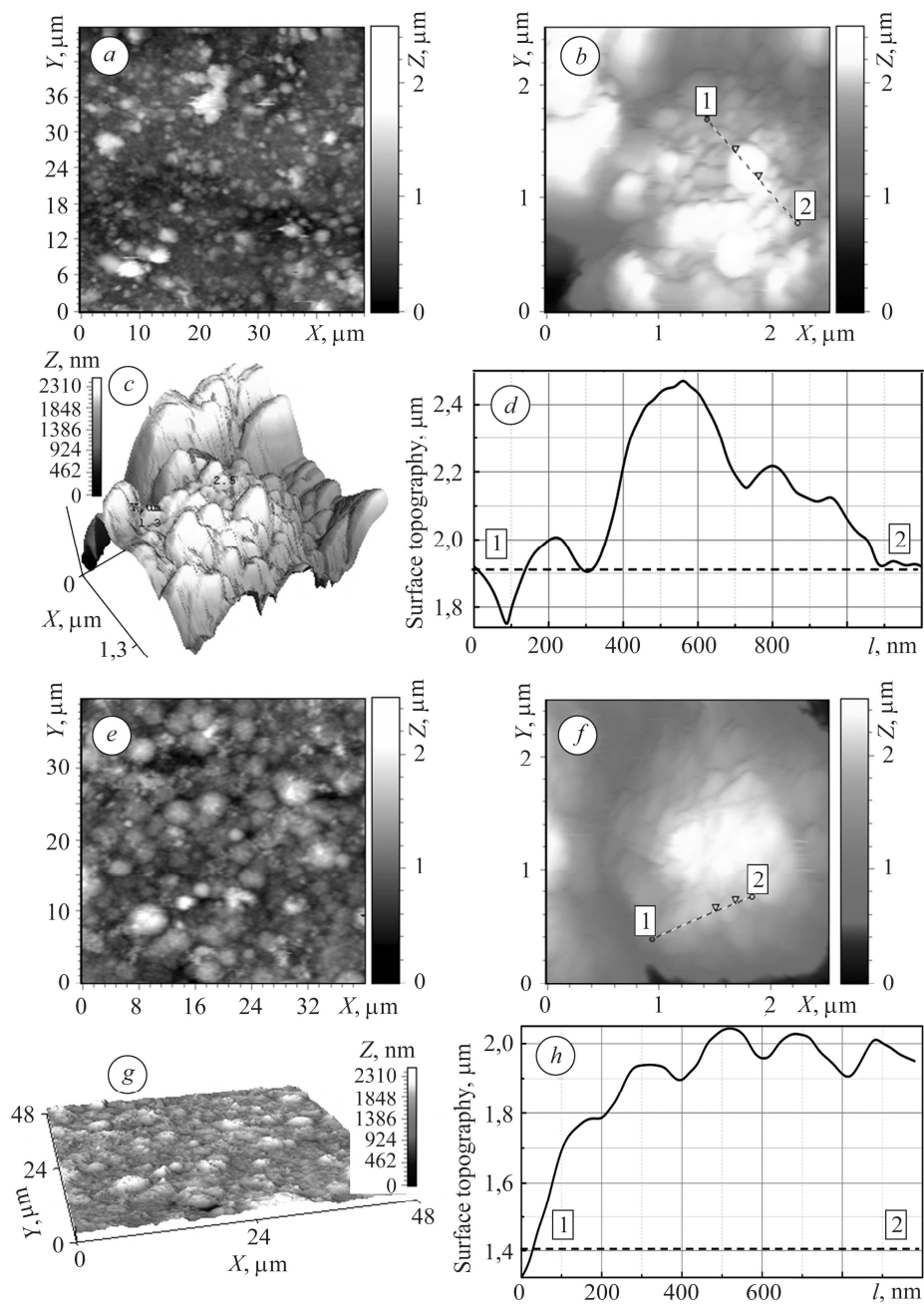


Рис. 5. 2D (a, b, e, f) і 3D карти (c, g) поверхні покриттів (a–d) і фольги (e–h) Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5 at.% (у перерахунку на метал) на площі сканування 40×40 μm (a, e) і 2,5×2,5 μm (b, f) та профіль перетину конгломерату між маркерами 1–2 (d, h).

Fig. 5. 2D (a, b, e, f) and 3D (c, g) surface maps of coatings (a–d) and of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foil (e–h) with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 1.5 at.% (in terms of metal) at scanning area 40×40 μm (a, e), and 2.5×2.5 μm (b, f) and cross section profile between markers 1–2 (d, h).

Втім, як видно з рис.6а, густина граничного струму відновлення кисню, а, відповідно, і швидкість кисневої деполаризації та корозії в цілому, знижується за включення частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до матриці нікелевого покриття (див. таблицю). Слід також відзначити більше гальмування анодної реакції порівняно із катодною,

імовірно внаслідок ущільнення композитів і зменшення розмірів зерен. Хімічний опір КЕП Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> найсуттєвіше зростає у лужному середовищі порівняно із нікелевими покриттями (рис. 6b, таблиця), на що вказує значний зсув потенціалу корозії у позитивний бік і гальмування обох парціальних реакцій. Вірогідною причиною такої поведінки є зарощування пор у КЕП наночастинками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, внаслідок чого покриття стають щільнішими, що цілком узгоджується з результатами атомно-силової мікроскопії і праці [17]. Отже, формування рівномірно глобулярної структури матеріалів сприяє не тільки поліпшенню механічних властивостей, але забезпечує високий рівень корозійної тривкості. За глибинним показником корозії КЕП і фольгу можна віднести до групи вельми тривких матеріалів, причому хімічний опір КЕП зростає на бал порівняно із монометалевим нікелевим покриттям.

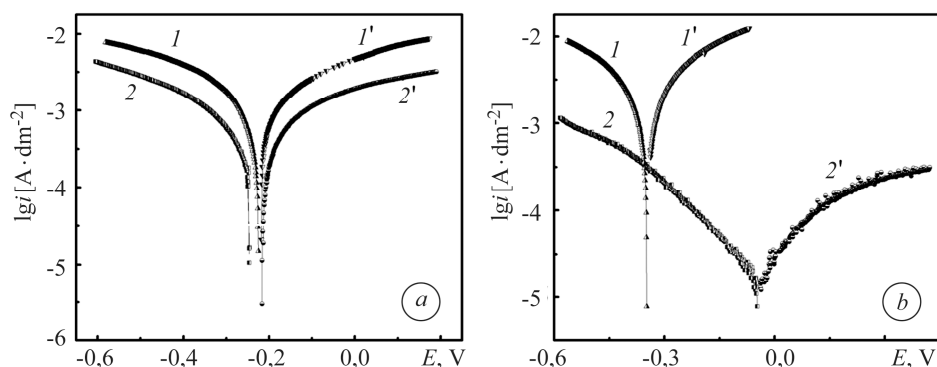


Рис. 6. Катодні (1, 2) і анодні (1', 2') корозійні діаграми покриттів Ni (1) і Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) з вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5 ат. % (у перерахунку на метал) у модельних середовищах: а – 3%-ий NaCl (рН 7); б – 1 mol·dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з додаванням NaOH до рН 11.

Fig. 6. Cathodic (1, 2) and anodic (1', 2') corrosion diagrams for Ni (1) and Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) coatings with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 1.5 at.% (in terms of metal) in model media: а – 3% NaCl (pH 7); б – 1 mol·dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with adding NaOH up to pH 11.

#### Показники корозії покриттів нікелю і Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у різних середовищах

Покриття	рН	$E_{\text{корр}}$ , V	$\lg i_{\text{корр}}$ , A·cm <sup>-2</sup>	$k_h$ , mm/year	Бал стійкості
Ni–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	-0,2	-5,6	0,03	4
	2...3	0,06	-5,6	0,03	4
	10...11	-0,05	-6,6	0,003	2
Ni	7	-0,25	-5,2	0,07	5
	2...3	0,01	-5,4	0,05	5
	10...11	-0,36	-5,3	0,06	5

#### ВИСНОВКИ

Обґрунтовано електрохімічний метод формування композиційних електрохімічних покриттів і фольги на основі нікелю з сульфатного електроліту, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію. Встановлено зростання густини струму із підвищенням вмісту гідрозолу в електроліті, і на підставі аналізу механізму формування сформульовано феноменологічне рівняння, яке відображає зв'язок між вмістом зміцнювальної фази в КЕП та концентрацією гідрозолу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Виявлено включення частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі композитних покриттів на основі нікелю. Зокрема, залежно від концентрації гідрозолу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в електроліті вміст алюмінію в КЕП  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  варіюється від 0,3 до 1,5 at. %.

Наведено результати тестування фізико-механічних властивостей композитів  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  і показано зростання характеристик міцності з підвищенням вмісту нанорозмірних частинок оксиду алюмінію. З концентраційних залежностей фізико-механічних властивостей випливає, що зі збільшенням вмісту другої фази в електроліті нікелювання від 0,005 до 0,02  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  мікротвердість і границі текучості та міцності композитів зростають в 1,5–2 рази.

За результатами атомно-силової мікроскопії оцінені топографії поверхні синтезованих композитів  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , профілі перетину зразків та розміри конгломератів, утворених частинками нанорозмірного оксиду алюмінію. Встановлено, що інкорпорація нанорозмірних частинок зміцнювальної фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до матриці основного металу сприяє зменшенню розмірів зерен і поліпшенню не тільки характеристик міцності, а й фізико-хімічних властивостей композитів, зокрема хімічного опору, порівняно з монометалом. Вміст наночастинок оксиду алюмінію 1,5 at. % (у перерахунку на метал) у покритвах і фольгах  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  забезпечує підвищення корозійної тривкості матеріалів до рівня “вельми тривкі”.

*РЕЗЮМЕ.* Описано електрохімічний метод формування композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) і фольги на основі нікеля, армірованих нанорозмірним оксидом алюмінію, із сульфатного електроліта. Предложено механізм формування композитів і математична модель, яка відображає зв'язок між вмістом упрочнюючої фази в КЕП і концентрацією гідрозолу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в електроліті. Методом СЕМ і рентгеноспектрального мікроаналіза встановлено вплив наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на морфологію і розмір зерна композитів. Методом атомної силової мікроскопії определена топографія КЕП і фольги і доведено формування рівномірно глобулярної структури при введенні  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Інкорація нанорозмірних частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в матрицю основного металу сприяє зменшенню розмірів зерен і удосконаленню механічних властивостей композитів: мікротвердість і границя пружності композитів збільшуються в 1,5–2 рази і спостерігається значительний ріст границі текучості порівняно з нікелевим покриттям. Корозійна стійкість КЕП зростає внаслідок включення частинок оксиду алюмінію і по глибинному показателю корозії ( $k_f = 10^{-3}$  мм/рік)  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  можна віднести до групи дуже стійких матеріалів.

*SUMMARY.* An electrochemical method of deposition the nickel-based composite electrochemical coatings (CEC) and foil reinforced by nanoscale aluminum oxide from sulfamate electrolyte is described. The mechanism of composites forming and mathematical model that reflects the relationship between the content of reinforcing phase in CEC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrosol concentration in the electrolyte is proposed. The influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles on the grain size and morphology of composites are established using X-ray microanalysis and SEM. Using atomic force microscopy CEC and foil topography are determined and the formation of uniformly globular structure with the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduction is proved. The incorporation of nanoscale particles  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in base metal matrix reduces the grain size and improves the mechanical properties of composites: microhardness and tensile strength of composites grow by effect to of 1.5–2 and a significant increase in yield strength as compared with nickel coating is observed. CEC corrosion resistance increases due to the inclusion of aluminum oxide particles and  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  systems can be attributed to a group of highly resistant materials according to the corrosion depth indicator ( $k_f = 10^{-3}$  mm/year).

1. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К.: Техніка, 1986. – 200 с.
2. Flexible  $\text{V}_7\text{O}_{16}$  layers as common structural element of vanadium oxide nanotubes / M. Wörle, F. Krumeich, F. Bieri, H.-J. Muhr, and R. Nesper // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – **628**, № 12. – P. 2778–2784.
3. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали: монографія / С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко, О. В. Решетняк. – К.: Наук. думка, 2008. – 424 с.

4. *Лякишев Н. П., Алымов М. И., Добаткин В. С.* Наноматериалы конструкционного назначения // Конверсия в машиностроении. – 2002. – № 6 (55). – С. 125–130.
5. *Сайфулин Р. С.* Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
6. *Ильин В. А.* Нанотехнологии нанесения кластерных гальванических покрытий // Авиационные материалы и технологии. – 2009. – № 2. – С. 3–6.
7. *Портной К. И., Бабич Б. Н., Светлов И. Л.* Композиционные материалы на никелевой основе. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
8. *Фізико-механічні властивості гальванічних композицій Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* / М. Д. Сахненко, О. О. Овчаренко, М. В. Ведь, С. І. Лябук // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 5. – С. 23–28.  
(*Physicomechanical properties of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroplating compositions* / М. D. Sakhnenko, O. O. Ovcharenko, M. V. Ved', and S. I. Lyabuk // Materials Science. – 2015. – **50**, № 5. – P. 646–652. DOI 10.1007/s11003-015-9766-3.)
9. *Sakhnenko N. D., Ovcharenko O. A., and Ved' M. V.* Electrochemical synthesis of nickel-based composite materials modified with nanosized aluminum oxide // Russian J. Appl. Chem. – 2015. – **88**, № 2. – P. 267–271. DOI: 10.1134/S1070427215020123
10. *Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals* / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, Yu. K. Hapon, and T. A. Nenastina // Russian J. Appl. Chem. – 2015. – **88**, № 12. – P. 1941–1945. DOI: 10.1134/S1070427215012006X
11. *Sakhnenko N., Ovcharenko O., and Ved M.* Copper (nickel) based composite coatings reinforced with nanosized oxides // Functional Materials. – 2015. – **22**, № 1. – P. 105–109. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.01.105>
12. *Castrillon M., Garcia C., and Paucar C.* Evaluation of the influence of the particle size and the time of thermal treatment on the physical-mechanical characteristics of a composite of sinterized alumina infiltrated with a lanthanum glass // Dyna Medellin Colombia. – 2007. – № 152. – P. 159–165.
13. *Ковенский И. М., Поветкин В. В.* Металловедение покрытий. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
14. *Функціональні властивості гальванічних сплавів Fe–Mo і Fe–Mo–W* / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Г. В. Каракуркчі, І. Ю. Єрмоленко, Л. П. Фоміна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 5. – С. 98–106.  
(*Functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W galvanic alloys* / М. V. Ved', M. D. Sakhnenko, H. V. Karakurkchi, I. Yu. Ermolenko, and L. P. Fomina // Materials Science. – 2016. – **51**, № 5. – P. 701–710. DOI:10.1007/s11003-016-9893-5)
15. *Безденежных А. А.* Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
16. *Технология конструкционных материалов* / О. С. Комаров, В. Н. Ковалевский, А. С. Чаус, О. В. Хренов, Б. М. Данилко, В. Е. Чигринов. – Минск: Новое знание, 2005. – 560 с.
17. *The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on tribological and corrosion behavior of electroless Ni–B–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating* / M. Ghaderi, M. Rezagholizadeh, A. Heidary, and S. M. Monirvaghefi // Protection of Metals and Physic. Chem. of Surfac. – 2016. – **52**, № 5. – P. 854–858. DOI: 10.1134/S2070205116050087

Одержано 23.12.2016