

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛЬВАНІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ Cu–Al₂O₃

М. Д. САХНЕНКО, О. О. ОВЧАРЕНКО, М. В. ВЕДЬ, С. І. ЛЯБУК

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Описано електрохімічний метод формування композиційних покриттів і фольги на основі міді, армованої нанорозмірним оксидом алюмінію. Запропоновано підхід до хімічного диспергування оксиду алюмінію за принципом "зверху–вниз" і склад електроліту, які забезпечують одержання композиційних матеріалів з різним вмістом модифікувальної фази. Встановлено вплив концентрації оксиду алюмінію в електроліті на фізико-механічні властивості армованої фольги. Зафіксовано підвищення міцності і низки інших фізико-механічних характеристик синтезованих композиційних матеріалів.

Ключові слова: *композиційні покриття, електролітичні фольги, нанорозмірний оксид, гідрозоль оксиду алюмінію, мікротвердість, границя міцності, границя текучості, корозійна поведінка.*

Останнім часом стрімко розвиваються наукові розробки в сфері синтезу функціональних наноматеріалів [1]. Сучасні дослідження концентруються на пошуках нових підходів до дизайну і формування багатофазних наноструктур, що пов'язано з перспективами їх використання у багатьох галузях науки і техніки. З розвитком гальванотехніки все більшого розповсюдження набувають композиційні покриття, які наносять з електролітів-суспензій, що містять високодисперсні порошки, як правило, – оксиди алюмінію, титану або цирконію. Під час електролізу частинки дисперсної фази не відновлюються, а переходять у катодний осад, та закріплюються у матриці основного металу. Комплекс фізико-механічних та хімічних характеристик таких композиційних електролітичних покриттів (КЕП) вищий, ніж традиційних покриттів металами. Підвищена корозійна тривкість, опір тертю і зношуванню, твердість та інші експлуатаційні параметри КЕП роблять їх перспективними для модифікації поверхні металевих виробів. Оскільки мідна фольга і покриття міддю є важливим елементом багатьох електронних і електротехнічних систем, викликає інтерес підвищення їх міцності і твердості зі збереженням пластичності шляхом армування металевої матриці нанорозмірним оксидом алюмінію [2, 3]. Для цього завдання необхідно виконати електрохімічний синтез покриттів і фольги на основі міді, що містять наночастинки Al₂O₃, та дослідити фізико-механічні властивості одержаних матеріалів.

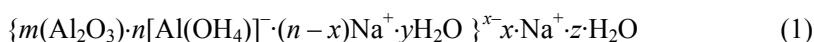
Експериментальна частина. Фольгу на основі міді, армовану нанорозмірним оксидом алюмінію, формували на носіях з полірованої нержавної сталі Х18Н10Т. Адгезовані КЕП аналогічного складу осаджували на сталь 20.

Електролітично фольгу і покриття осаджували з полілігандного електроліту міднення [4] такого складу (g·dm⁻³): 330...380 дифосфату калію, 70...90 сульфату міді (II), 15...25 цитрату натрію з варійованим вмістом дисперсної фази. Розчини електролітів готували зі сертифікованих реактивів марки "хч" на дистильованій воді. Для електролізу використовували стабілізоване джерело постійного струму

серії Б5-47, густину струму підтримували на рівні $2...3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Як анод застосовували пластини з міді марки М1, співвідношення площ катода і анода 1:5. Електроліз здійснювали при температурі $20...25^\circ\text{C}$ упродовж $60...120 \text{ min}$. Товщина фольги і КЕП залежно від часу електроосадження $20...50 \mu\text{m}$.

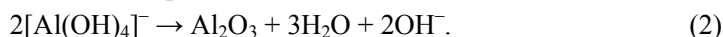
Для формування матеріалів до базового електроліту додавали золь оксиду алюмінію, що містив $4,0...4,6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ дисперсної фази, у співвідношенні 1,2...5:1, варіюючи таким чином вміст Al_2O_3 в електроліті від 1,0 до $2,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Гідрозоль оксиду алюмінію отримували з високотемпературної форми $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з ненормованим розміром гранул шляхом взаємодії з водним розчином гідроксиду натрію за $\text{pH} \geq 13$ упродовж $10...30 \text{ min}$ та послідовним декантуванням колоїдного розчину. Частинки оксиду алюмінію диспергували внаслідок часткового хімічного розчинення амфотерного оксиду алюмінію з формуванням гідроксокомплексів $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, які адсорбуються на поверхні Al_2O_3 та визначають заряд утвореної колоїдної частинки. Стабільність таких частинок



забезпечують зарядотвірні іони $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ з високою константою стійкості $K_c \sim 3,2 \cdot 10^{32}$.

В електричному полі негативно заряджена гранула колоїдної частинки (1) переміщується до катода завдяки адсорбції на поверхні катіонів міді. У прикатодному шарі та на поверхні електрода гранули адсорбуються та дисоціюються з вивільненням наночастинок Al_2O_3 , гідроксид-іонів та води:



Оксид алюмінію з гранул (1) і зарядотвірних аніонів (2) ініціює зародкоутворення в місцях контакту його з поверхнею катода, а паралельний процес відновлення міді забезпечує зарощування цих частинок основним металом [5, 6].

Досліджували зразки фольги розміром $10 \times 20 \text{ mm}$ і товщиною $40...50 \mu\text{m}$. Мікроструктуру фольги вивчали методом просвітлювальної електронної мікроскопії на мікроскопі EM-200 за напруги $125...175 \text{ kV}$. Об'єкти готували, стоншуючи початкові зразки на приладі ПТФ. Знімки отримували з наведенням світлого та темного полів для кращої візуалізації частинок зміцнювальної фази. Розмір зерен r визначали за електронномікроскопічними фото методом січних, використовуючи співвідношення

$$r = \frac{\sum \ell}{k \cdot \sum n}, \quad (3)$$

де $\sum \ell$ – сумарна довжина січних, проведених у довільних напрямках; $\sum n$ – сумарна кількість перетинів з межами зерен; k – збільшення мікроскопа.

Під час визначення розміру частинок зміцнювальної фази за електронно-мікроскопічними світлинами вважали, що частинки відображаються в повний профіль, оскільки не розчиняються в електроліті. Під середнім розміром (діаметром) частинок розуміли максимальну довжину їх проекцій. Отримані дані використовували для визначення середнього діаметра d :

$$d = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{k \cdot \sum n_i}, \quad (4)$$

де n_i – кількість частинок в i -ій фракції; d_i – діаметр i -ої фракції.

Фізико-механічні характеристики фольги $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (мікротвердість, границі текучості σ_T і міцності σ_B) визначали за кімнатної температури приладом для механічних випробувань TIRAtest-2300 зі швидкістю деформування $0,36 \text{ mm/min}$. Кваліметрично пластичність (крихкість) фольги оцінювали методом перегину.

Морфологію поверхні КЕП Cu–Al₂O₃ досліджували сканівним електронним мікроскопом (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком, що дало можливість вивчати топографію з високими роздільною здатністю та контрастністю. Склад КЕП визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на енергодисперсійному спектрометрі INCA Energy 350, рентгенівське випромінювання збуджували, обробляючи зразки пучком електронів з енергією 15 keV.

Швидкість корозії знаходили методом поляризаційного опору за результатами аналізу поляризаційних залежностей, отриманих за допомогою потенціостата ПІ-50-1,1 з програматором ПР-8. Корозійні випробування покривів і фольги виконували в 3%-му розчині натрію хлориду на фоні 1 mol/dm³ натрію сульфату.

Результати та їх обговорення. Електролітичні покриви міддю, осаджені на сталь 20 з полілігандного електроліту без додавання модифікатора, мають полікристалічну структуру на основі гранецентрованої кубічної (ГЦК) ґратки міді і містять 11,0...11,5 at.% оксигену (рис. 1а). Морфологія і склад КЕП, осаджених із електроліту з додаванням 1,0...1,5 g·dm⁻³ дисперсії оксиду алюмінію, змінюються (рис. 1б). У покриві зафіксовано також до 1,0 at.% алюмінію, зниження до 4,7...4,9 at.% оксигену та зменшення розмірів кристалітів за чіткішого розмежування зерен. Підвищення вмісту дисперсної фази Al₂O₃ в електроліті призводить до закономірного зростання кількості оксиду алюмінію в КЕП, а також подальшого зменшення розмірів зерна, проте чіткість меж зерен при цьому втрачається (рис. 1с). Аналогічні тенденції спостерігаються і для мідної фольги, отриманої за інших рівних умов на підкладках з полірованої нержавної сталі.

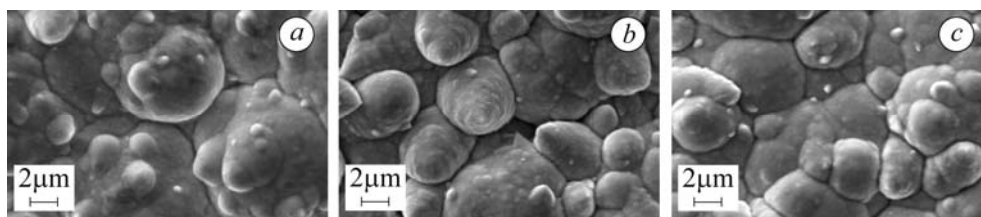


Рис. 1. Морфологія поверхні і склад покривів на основі міді, осаджених з полілігандного електроліту без модифікатора (а) та з додаванням 1,25 (б) і 2,0 (с) g·dm⁻³ дисперсної фази Al₂O₃. Густина струму 2.5 A/dm², час електролізу 60 min: а – 88,80 at.% Cu, 11,20 at.% O; б – 94,53 Cu, 0,58 Al, 4,89 O; с – 94,28 Cu, 0,98 Al, 4,74 O.

Fig. 1. Surface morphology and composition of copper-based coatings deposited from polyligand electrolyte free of modifier (a) and in the presence of 1.25 (b) and 2.0 (c) g·dm⁻³ disperse phase of Al₂O₃. Current density 2.5 A/dm⁻², electrolysis time 60 min: a – 88.80 at.% Cu, 11.20 at.% O; b – 94.53 Cu, 0.58 Al, 4.89 O; c – 94.28 Cu, 0.98 Al, 4.74 O.

Для дослідження механічних властивостей композиційних матеріалів використовували зразки мідної фольги, ідентичної за складом з КЕП. Концентраційні залежності міцнісних характеристик фольги Cu–Al₂O₃ свідчать, що з підвищенням концентрації оксиду алюмінію в електроліті в межах 0,25...1,5 g·dm⁻³, отже, і збільшенням його вмісту у фользі, границя міцності матеріалу зростає від 200 до 500 МПа (рис. 2а, крива 1), границя текучості – від 175 до 360 МПа (рис. 2а, крива 2), мікротвердість – від 900 до 1500 МПа (рис. 2б). За подальшого збільшення кількості фази модифікатора в електроліті характеристики фольги практично не змінюються, а максимум показників притаманний матеріалу, одержаному за вмісту Al₂O₃ на рівні 1,0...1,25 g·dm⁻³.

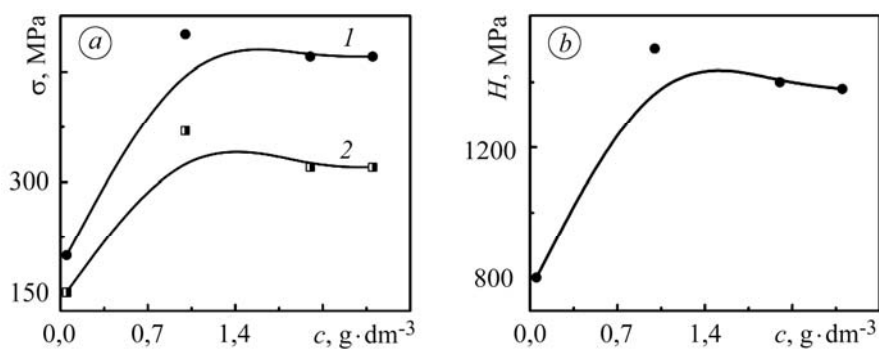


Рис. 2. Залежності від вмісту частинок Al_2O_3 в електроліті:
a – границь міцності (крива 1) і текучості (крива 2); *b* – мікротвердості.

Fig. 2. Dependences on the content of Al_2O_3 particles in electrolyte:
a – ultimate strengths (curve 1) and yield strengths (curve 2); *b* – microhardness.

Відмінності механічних властивостей композитів обумовлені включенням частинок Al_2O_3 у матрицю основного металу з утворенням дрібних острівців другої фази (рис. 1 і 3), частинки якої є стабільними перешкодами для руху дислокацій. При цьому імовірний механізм зміцнення полягає в огинанні частинок дислокаціями (механізм Орована) [7, 8], проте у будь-якому разі вони створюють додаткові перешкоди руху дислокацій, внаслідок чого суттєво підвищується міцність матеріалу.

Результати електронної мікроскопії підтверджують наявність у складі матриці міді частинок зміцнювальної фази (рис. 3*a*), а також дають можливість судити про зміну розмірів зерен міді після додавання до композиту модифікатора. Відомо, що середній розмір зерна чистої міді 5...7 μm [9, 10]. В армованій оксидом алюмінію фользі зменшується до 1 μm , а частинки фази модифікатора розташовуються як в тілі зерна, так і межами зерен, причому частинки другої фази не утворюють твердого розчину з міддю (рис. 3*a*).

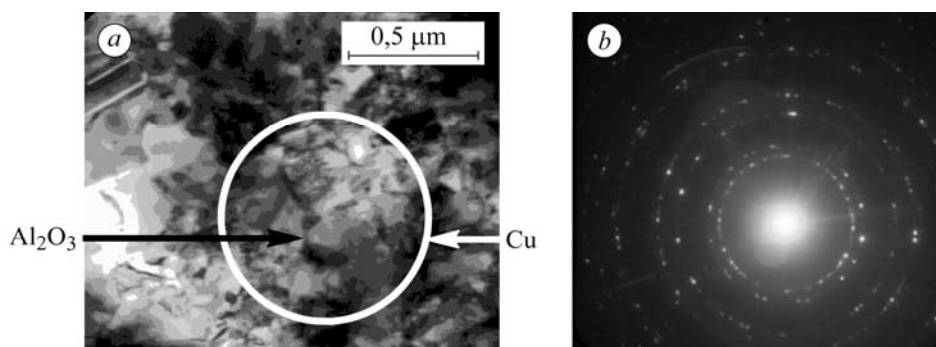


Рис. 3. Мікроструктура (*a*) та електронограма (*b*) фольги $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, одержаної з полілігандного електроліту за концентрації оксиду алюмінію в електроліті 2 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Fig. 3. Microstructure (*a*) and electron diffraction pattern (*b*) for $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ foil, synthesized from polyligand electrolyte with alumina concentration in the electrolyte of 2 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Розмір зерна суттєво впливає на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу, зокрема укрупнення зерна супроводжується зниженням механічних характеристик, що пояснюють меншою щільністю міжфазових поверхонь поділу між зернами-кристалітами, які гальмують розповсюдження дислокацій. Щільність дислокацій у полікристалі за такої деформації тим вища, що менший

розмір зерна, тому полікристалічному агрегату притаманні вищі міцність і твердість порівняно із монокристалічним матеріалом [9–11].

Слід зазначити, що частинки фази модифікатора мають тенденцію до злипання або утворення конгломератів. На електронограмі (рис. 3b) видно суцільні лінії основної матриці – міді і перервні частинки Al_2O_3 . До відпалу оксид алюмінію знаходиться в аморфному стані і некогерентно зв'язаний із металом матриці. Як відомо, кристалічна гратка міді є тривимірною періодичною системою вузлів з гранецентрованою кубічною будовою. Подвійні лінії на електронограмі відтворюють саме ГЦК будову композиту, а точкові свідчать про наявність полікристалічних зерен міді з частинками фази Al_2O_3 .

Отже, незважаючи на присутність другої фази та підвищення гетерогенності системи загалом, швидкість корозії КЕП $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ практично не змінюється (див. таблицю). Поляризаційна корозійна діаграма для чистої міді свідчить, що процес перебігає за значної катодної та анодної поляризації. Зі збільшенням вмісту фази Al_2O_3 у КЕП закономірно зростає струм анодної реакції, а катодна, навпаки, уповільнюється, внаслідок чого і потенціали корозії дещо зростають. Вочевидь, зменшення розміру зерен позитивно впливає не тільки на механічні властивості, а й на корозійну тривкість КЕП, які за глибинним показником корозії можна віднести до групи вельми тривких матеріалів.

Корозійні характеристики КЕП

Система	$E_{\text{согг}}, \text{V}$	$\lg j_{\text{согг}} [\text{A}/\text{m}^2]$	$k_{\text{н}} \cdot 10^3, \text{mm}/\text{year}$	Бал стійкості
Cu	-0,35	-2,51	2,7	2
$\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 (0,75 \text{ g}/\text{dm}^3)$	-0,34	-2,30	4,3	
$\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 (1,25 \text{ g}/\text{dm}^3)$	-0,33	-2,35	3,8	
$\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 (2,0 \text{ g}/\text{dm}^3)$	-0,23	-2,59	2,2	

Таким чином, завдяки включенню модифікувальної фази оксиду алюмінію в матрицю міді під час формування КЕП і фольги підвищується міцність і твердість матеріалу зі збереженням пластичності внаслідок зміни структури матеріалу.

ВИСНОВКИ

Диспергуванням високотемпературного оксиду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з ненормованим розміром гранул за принципом “зверху–вниз” у водному розчині гідроксиду атрію отримали суспензію, що містить нанорозмірні частинки модифікатора. З полілігандного електроліту міднення із додаванням такої суспензії одержано армовані КЕП і фольгу, що містять оксид алюмінію в кількості, що відповідає 0,5 до 1,0 at.% у перерахунку на алюміній. Інкорпорація в основну матрицю міді нанорозмірних частинок оксиду алюмінію призводить до зменшення розмірів зерен та істотного підвищення механічних характеристик КЕП і фольги за вмісту в матриці композиту 0,6 at.% оксиду алюмінію (в перерахунку на метал) підвищується удвічі мікротвердість, а також границі міцності і текучості матеріалу порівняно із монометалічними покриттями і фольгою. Корозійно-електрохімічна поведінка композитних покриттів системи мідь–оксид алюмінію залежить від кількості фази Al_2O_3 : з підвищенням її вмісту у КЕП закономірно зростає струм анодної реакції, але гальмується катодна, внаслідок чого потенціали корозії дещо зростають, а швидкість корозії практично не змінюється.

РЕЗЮМЕ. Описан электрохимический метод формирования композиционных покрытий и фольги на основе меди, армированной наноразмерным оксидом алюминия. Предложен подход к химическому диспергированию оксида алюминия по принципу “сверху–вниз” и состав электролита, которые обеспечивают формирование композицион-

ных материалов с различным содержанием модифицирующей фазы. Установлено влияние концентрации оксида алюминия в электролите на физико-механические свойства армированной фольги. Результаты механических испытаний свидетельствуют о повышении прочности и ряда других физико-механических свойств синтезированных композиционных материалов.

SUMMARY. Electrochemical method for synthesis of the copper-based composite coatings and foils reinforced by nanosized alumina is described. The approach and technique for chemical dispersing of alumina according to the “top-down” principle as well as the content of electrolyte for the production of composite materials with different contents of modifying phase are provided. The influence of alumina concentration in the electrolyte on the physic-mechanic properties of reinforced foil is shown. Results of mechanical tests indicate the increased strength and other physicomachanical properties of the synthesized composite materials.

1. *Наноструктурные материалы*: Пер. с англ. А. А. Шустикова / Под ред. Р. Ханника, А. Хилл. – М.: Техносфера, 2009. – 488 с.
2. *Нанохімія, наносистеми, наноматеріали* / С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко, О. В. Решетняк. – К.: Наук. думка, 2008. – 424 с.
3. *Low C. T. J.* Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – **201**. – P. 371–383.
4. *Сайфуллин Р. С.* Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 300 с.
5. *Сумм Б. Д.* Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // *Вестник Моск. ун-та. Химия*. – 2001. – **42**, № 5. – С. 300–305.
6. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия // *Избр. тр.* – М.: Наука, 1978. – 398 с.
7. *Браутман Л.* Композиционные материалы с металлической матрицей / Пер. с англ. К. И. Портной. – М.: Машиностроение, 1978. – Т. 4. – 504 с.
8. *Механика разрушения композиционных материалов* / Под ред. Т. Фудзи, М. Дзако. – М.: Мир, 1982. – 232 с.
9. *Технология металлов и материаловедение* / Б. В. Кнорозов, Л. Ф. Усова, А. В. Третьяков и др. – М.: Металлургия, 1987. – 800 с.
10. *Панасюк В. В.* Механика квазихрупкого разрушения материалов. – К.: Наук. думка, 1991. – 410 с.
11. *Мальгин Г. А.* Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов // *Физика твердого тела*. – 2007. – **49**, № 6. – С. 961–982.

Одержано 03.09.2014