

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

**ОВЧАРЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА**



УДК 621.35

**КОМПОЗИЦІЙНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ  
НА ОСНОВІ МІДІ ТА НІКЕЛЮ, МОДИФІКОВАНІ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків–2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Сахненко Микола Дмитрович,**  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
завідувач кафедри фізичної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Кунтий Орест Іванович,**  
Національний технічний університет  
"Львівська політехніка",  
професор кафедри хімії і технології неорганічних  
речовин

кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Скнар Юрій Євгенович,**  
ДВНЗ «Український державний хіміко-  
технологічний університет», м. Дніпропетровськ,  
старший науковий співробітник

Захист відбудеться "30" серпня 2016 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розісланий "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

 Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Створення композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) є одним з перспективних напрямків сучасної гальванотехніки. Інноваційний розвиток промислового виробництва приводить до необхідності використання матеріалів з комплексом поліпшених фізико-механічних властивостей, що забезпечують підвищення їх ефективності та надійності при експлуатації, шляхом модифікації існуючих матеріалів речовинами іншої природи. КЕП отримують гальванохімічним методом з електролітів-суспензій, де одночасно з металом співосаджуються дисперсні частинки другої фази, які включаються до покриття і суттєво покращують фізико-механічні властивості та додають їм нові якості (антифрикційні, магнітні, каталітичні). Перспективність використання КЕП значною мірою визначається природою дисперсної фази, в ролі якої застосовують велику кількість матеріалів різної структури, а хімічний склад і геометричні параметри армуючих елементів визначаються вимогами до матеріалу. Будова і властивості, розмір і форма частинок наповнювача, а також характер їх взаємодії з матрицею є тими чинниками, які саме і визначають ефект підвищення функціональних властивостей композиційного матеріалу, але природа зміцнювального ефекту в композитах пов'язана з використанням щонайменше двох матеріалів різної міцності і модуля пружності. Саме цим і зумовлений інтерес до застосування оксидів металів, як матеріалу другої фази, особливо для створення композитів з розміром частинок наповнювача в декілька нанометрів. Особливе значення надається можливості отримувати композиційні матеріали з підвищеною механічною міцністю та жаростійкістю при включенні до складу матриці незначної кількості другої фази, що дозволяє зберегти пластичність металу.

Таким чином, удосконалення технології отримання композиційних покриттів, армованих нанорозмірними частинками, та встановлення кінетичних закономірностей їх електроосадження і функціональних властивостей осадів є актуальною науково-практичною задачею, яка покладена в основу дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії НТУ“ХП” в межах держбюджетних тем МОН України „Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурних покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій” (ДР № 0110U001244) та „Розробка інноваційних технологій функціональних наноматеріалів для підвищення ресурсу, корозійного і механічного опору та відновлення металевих виробів” (ДР №0115U000532), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** *Мета дослідження* – розробка технології композиційних електрохімічних покриттів на основі міді та нікелю з поліпшеними характеристиками міцності, модифікованих ультрадисперсними частинками.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

– експериментально визначити вплив параметрів дисперсійного середовища на ступінь дисперсності зміцнювальної фази та обґрунтувати спосіб створення *in situ* нанорозмірних частинок другої фази у формі гідрозолу;

– обґрунтувати склад електроліту і режими осадження та встановити вплив кількості зміцнювальної фази на фізико-механічні властивості композиційних покриттів;

– визначити закономірності електроосадження композиційних покриттів на основі міді та нікелю, модифікованих ультрадисперсними частинками;

– експериментально встановити зв'язок між складом покриттів, сформованих з розроблених електролітів-суспензій, та їх фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями;

– провести дослідно-промислові випробування розробленої технології композиційних покриттів.

*Об'єкт дослідження:* електрохімічні процеси в приелектродному шарі та на міжфазових межах при формуванні композиційних електрохімічних покриттів, що включають до металевої матриці нанорозмірні частинки другої фази з електролітів-суспензій.

*Предмет дослідження:* закономірності електроосадження мідних та нікелевих покриттів, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію, фізико-механічні та фізико-хімічні властивості створених КЕП.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізико-хімічні та експериментальні методи. Кінетичні параметри електродних реакцій досліджували методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА). Склад КЕП визначали методом рентгенівської фотоелектронної мікроскопії, морфологію поверхні досліджували методом сканівної електронної мікроскопії, стан поверхні композитів на основі міді та нікелю, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію, досліджували методом атомно-силової зондової мікроскопії. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначали методом втискання алмазної піраміди. Фізико-механічні випробування композитів Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (межа текучості  $\sigma_T$ , межа міцності  $\sigma_B$ ) проводили за стандартними методами механічних випробувань.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що вперше встановлено наступне:

– запропоновано диспергування частинок оксиду алюмінію за рахунок часткової хімічної взаємодії з дисперсійним середовищем при  $pH \geq 13$  ( $T = 293K$ ) з отриманням гідрозолу оксиду алюмінію;

– запропоновано склад електролітів міднення та нікелювання з вмістом нанорозмірних частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у формі гідрозолу і на підставі експериментально встановленого впливу концентрації вторинної фази на механічні властивості отриманих композитів визначено оптимальний склад електролітів;

– експериментально виявлено вплив вторинної фази на закономірності катодного процесу утворення композитів Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і

встановлено, що введення гідрозолу до складу базових електролітів зумовлює зростання граничної густини струму для нікелевих композитів внаслідок зниження локального залуження і пасивації катоду через участь гідроксид-іонів у міцелоутворенні та поглинанні їх колоїдною частинкою гідрозолу, при практично незмінній швидкості процесу у випадку мідних покривів;

– дослідженням топографії композитів показано, що із введенням дисперсної фази відбувається зменшення розмірів кристалітів, що обумовлює підвищення майже вдвічі параметрів міцності покривів – мікротвердості, межі міцності та текучості при незначному зниженні пластичності матеріалу;

– знайшли подальший розвиток уявлення про закономірності електроосадження покриттів, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію.

**Практичне значення одержаних результатів** для потреб технічної електрохімії в різних галузях промислового комплексу полягає в формуванні покриттів, що задовольняють вимогам забезпечення мінімальної маси конструкцій, максимальної міцності, надійності і довговічності деталей механізмів при роботі в умовах значних навантажень, високих температур та агресивних середовищ. Ефективність технології композиційних покриттів, захищеної 3 патентами України на корисні моделі №88995, №88976 та №88994, доведено позитивними результатами дослідно-промислових випробувань в лабораторії НМК ДП «Харківське агрегатне конструкторське бюро», (м. Харків). Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ «ХП» при викладанні окремих розділів навчальних курсів «Фізична хімія» і «Поверхневі явища та дисперсні системи».

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні положення і результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів з визначення кінетичних закономірностей та механізму виділення мідних та нікелевих КЕП, армованих нанорозмірними частинками з електролітів-суспензій, визначення впливу концентрації дисперсної фази на склад, морфологію, стан поверхні та характеристики міцності композиційних покриттів, обробка й узагальнення результатів вольтамперометричних вимірювань, участь у випробуваннях і впровадженні.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на VII – VIII Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (м. Донецьк, 2013–2014 рр.); XXI – XXII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інфор-маційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (м. Харків, 2013–2014 рр.); XIV Міжнародній конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», (м. Івано-Франківськ, 2013 р.); V – VI Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання», (м. Харків, 2013–2014 рр.); XXIII Відкритий науково-технічний конференції молодих вчених і спеціалістів КМН-2013 «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи», (м. Львів, 2013 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Казантип-Еко-2014 Инновационные пути решения ак-

туальних проблем базових отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения», (м. Харків, 2014 р.); VI – VII Міжнародних наукових конференціях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (м. Плес, Іванівська обл., Росія, 2014–2015 рр.); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Одеса, 2014 р.); I Всеукраїнській науково-практичній інтернет конференції «Ресурсо-збереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів» (м. Харків, 2014 р.); VII Українському електрохімічному з'їзді (м. Харків, 2015 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 28 наукових публікаціях, з них: 2 статті у наукових фахових виданнях України, 5 – у іноземних періодичних фахових виданнях (4 – Scopus), 3 патенти України на корисні моделі, 18 – у матеріалах конференцій.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку джерел інформації, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 170 сторінок; з них 65 рисунки по тексту; 16 таблиці по тексту; список використаних джерел інформації становить 176 найменувань на 17 сторінках; 4 додатки на 18 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної інформації стосовно перспективних методів отримання композиційних матеріалів, висвітлено переваги та ефективність композиційних електрохімічних покриттів із зміцнювальною фазою різної природи. Проаналізовано методи отримання нанокристалічних порошків різних технологічних груп та проаналізовано вплив частинок зміцнювальної фази на фізико-механічні властивості електрохімічних покриттів. Обґрунтовано вибір складу електроліту міднення та нікелювання. На підставі критичного аналізу сформульовано мету та задачі дослідження – створення електрохімічних покриттів композитними матеріалами з підвищеним рівнем фізико-механічних властивостей та обґрунтовано шляхи їх вирішення.

У **другому розділі** наведено характеристику матеріалів та розчинів електролітів, методику проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури та похибок вимірювань.

Композиційні покриття на основі міді та нікелю, армовані нанорозмірним оксидом алюмінію ( $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), осаджували на металеві підкладки з різних матеріалів, а фольги – на поліровану сталь X18H10T (AISI 304) з подальшим відшаровуванням. Товщина досліджуваних фольг складала 20 – 50 мкм. Розчини для попередньої обробки поверхні, електроліти для синтезу покриттів та дослідження кінетики електродних процесів готували з сертифікованих реактивів марки «хч» і «чда» на дистильованій воді. Для

електролітичного осадження застосовували стабілізоване джерело струму марки Б5 – 47. Кислотність розчинів контролювали рН-метром рН-150 М із електродом ЭСЛ-6307. Вольтамперометричні вимірювання і осадження покриттів в імпульсному режимі проводили на потенціостаті ПИ-50-1.1 з програматором ПР 8, їх корозійну стійкість визначали з поляризаційних залежностей, а розсіювальну здатність електролітів за методом Хулла. Фізико-механічні випробування композитів Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мікротвердість, межа текучості  $\sigma_m$ , межа міцності  $\sigma_s$ ) проводили на машині для механічних випробувань TIRAtest-2300 зі швидкістю сканування 0,36 мм/хв. Морфологію поверхні КЕП досліджували сканівним електронним мікроскопом (SEM) Zeiss EVO 40XVP. Склад КЕП визначали методом рентгенівської фотоелектронної мікроскопії на енергодисперсійному спектрометрі INCA Energy 350. Стан поверхні композитів досліджували методом атомно-силової зондової мікроскопії. Виміри проводили за стандартних умов сканівним зондовим мікроскопом NT-206 (зонд CSC-37 кантілівер В, радіус округлення зонду 10 нм). Мікроструктуру фольг досліджували методом просвічувальної електронної мікроскопії на мікроскопі ЭМ-200 після зменшення товщини зразків на приладі ПТФ. Світлини одержували наведенням темного і світлого полів для кращої візуалізації частнок зміцнювальної фази. Розмір зерен визначали за SEM-світлинами методом січних. Для визначення розподілу зерен за розмірами і розрахунку відносної площі, яка припадає на зерна даного розміру, встановлювали середній діаметр кожного зерна. Математичну та графічну обробку результатів досліджень здійснювали з використанням як ліцензійного програмного забезпечення, так і розробленого для виконання даної роботи. Основні експерименти проведені на кафедрі фізичної хімії НТУ «ХП».

У **третьому розділі** експериментально визначено вплив грубодисперсного оксиду алюмінію, що має підвищені механічні характеристики (високу стійкість до дії тиску, ударів і стирання), на фізико-механічні властивості мідних і нікелевих композитів та їх структуру. На перших етапах дослідження проводили створення мідних та нікелевих композиційний електрохімічних покриттів, вторинною фазою яких є частинки саме грубодисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що надало можливість виявити вплив корунду на фізико-механічні властивості КЕП.

Для синтезу композитів Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовували сульфатні електроліти, що містять в своєму складі частинки корунду, вміст якого варіювали в межах 10 – 100 г/дм<sup>3</sup>. Досліджували електроліт нікелювання, який містив, моль/дм<sup>3</sup>: 0,7 NiSO<sub>4</sub>, 0,2 NiCl<sub>2</sub>, та 0,4 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, а також електроліт міднення - 0,8 CuSO<sub>4</sub> та 0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отримання композитів з сульфатних електролітів на початкових стадіях дослідження пояснюється тим, що такі електроліти є простими за складом та стійкими в роботі, катодне виділення металу не ускладнене хімічною стадією, що передує розряду, та адсорбційною складовою поляризації, тому всі ефекти зміни фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей покривів обумовлені лише впливом вторинної фази.

Утворення композиційного покриття при електролізі є доволі складним

гетерогенним процесом, який перебігає за трьома основними стадіями: підведення частинок дисперсної фази до катоду (стадія 1), їх адгезія до поверхні катода (стадія 2) та наступне зарощування частинок на поверхні катода металом матриці (стадія 3).

Встановлено, що при введенні другої фази значення мікротвердості, межі текучості і міцності КЕП суттєво зростають (рис.1), але при цьому закономірно знижується пластичність. Частинки другої фази виступають як надійні перешкоди руху дислокацій, що є характерним для дисперсійного механізму зміцнення за Орованам (огинання частинок другої фази дислокаціями).

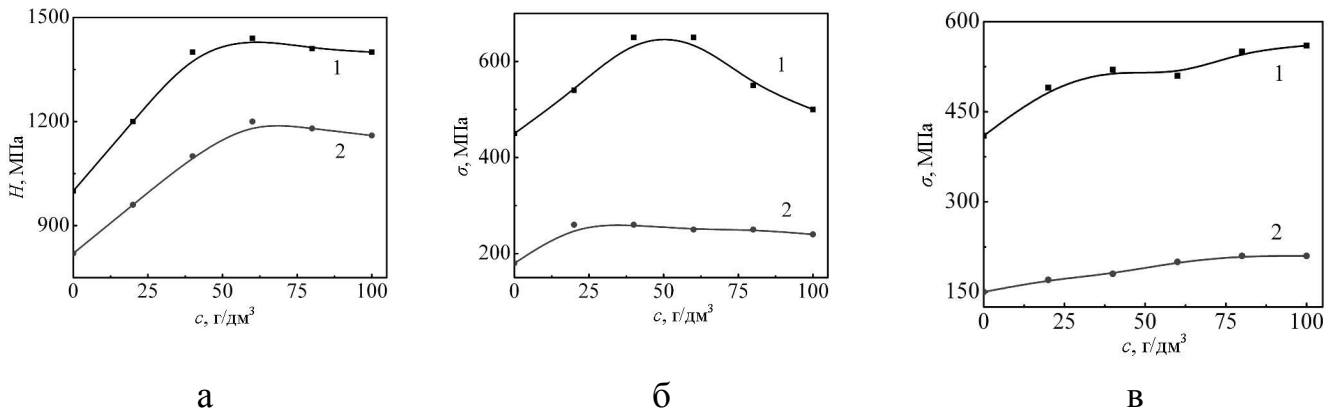


Рисунок 1 – Залежність мікротвердості (а), межі текучості (б) та межі міцності композитів Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) та Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) від вмісту корунду в електроліті

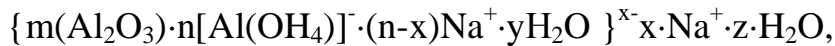
Композити нікелю виявляють вищі значення міцнісних характеристик, ніж композити міді, однак при досягненні критичної концентрації показники міцності знижуються більш інтенсивно в порівнянні з показниками для міді. Екстремальний характер залежностей при  $c(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 50 \text{ г/дм}^3$  пояснюється зростанням щільності дислокацій, руйнуванням кристалічної структури, що, в свою чергу, приводить до зниження міцності матеріалів. За таких обставин доцільним вбачається створення матеріалів з поліпшеними фізико-механічними властивостями без руйнування кристалічної ґратки, оскільки це надасть можливість зберегти властивості металевій матриці та пластичність металу. Досягти потрібного ефекту можна при включенні в металеву матрицю як можна меншої кількості зміцнювальної фази, але за наявності другої фази, розмір частинок якої не перевищує 100 нм.

Методом седиментаційного аналізу визначено еквівалентний радіус вихідних частинок корунду, що складає  $r_{\text{екв}} = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ , а оскільки дисперсні системи з розміром частинок більше  $10^{-5} \text{ м}$  відносять до грубодисперсних систем, для вирішення поставлених в роботі завдань виникла необхідність диспергування частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Запропоновано отримувати гідрозоль оксиду алюмінію у розчині лужного металу при  $pH \geq 13$ . Визначено, що диспергування корунду відбувається за рахунок часткового хімічного розчинення оксиду алюмінію з утворенням



гідроксокомплексів  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , які адсорбуються на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і утворюють колоїдну частинку наступної будови



стабільність яких додатково забезпечується тим, що для нанорозмірних частинок броунівський рух конкурує з седиментацією.

Іони  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  виступають в ролі потенціалотвірних з протиіонами  $\text{Na}^+$ . Додавання до електроліту міднення та нікелювання гідрозолу оксиду алюмінію, що містить як протиіони  $\text{Na}^+$ , призводить до заміни останніх іонами  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ , що мають вищій ступінь окиснення.

За результатами експериментальних досліджень виявлено вплив частинок корунду на характеристики міцності металевих матриць і доведено, що зростання концентрації частинок другої фази в електроліті призводить до поліпшення фізико-механічних властивостей КЕП. Диспергування високотемпературного оксиду  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  з ненормованим розміром гранул за принципом зверху–вниз у водному розчині лугу дозволяє одержати суспензію, яка містить нанорозмірні частинки модифікатора.

**Четвертий розділ** присвячено експериментальному визначенню закономірностей осадження композитів  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , з електролітів, що містять нанорозмірні частинки оксиду алюмінію.

Дослідження електрокристалізації міді із дифосфатного електроліту міднення з додаванням дисперсної фази проводили за допомогою поляризаційних вимірювань та ЛВА. Поляризаційні залежності отримано з електролітів із різним вмістом дисперсної фази, а саме : співвідношення дисперсної фази в 1 моль/дм<sup>3</sup> розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  при концентрації  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> складало 1:30, 1:40 та 1:50 (одна частина дисперсної фази на 30, 40 та 50 частин електроліту). Найбільш доцільним виявилось співвідношення дисперсної фази в електроліті 1:40, за якого в подальшому проводили електроосадження КЕП на основі міді. На поляризаційних залежностях (рис. 2) в електролітах з вмістом дисперсної фази спостерігається симбатне зростання густини струму в інтервалі потенціалів від -0,1 до -0,8 В, що вказує на адсорбцію частинок гідрозолу дисперсної фази на поверхні катоду. В результаті формування гранул відбувається інкорпорування частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в покриття і, як наслідок, поверхневі шари збагачуються оксидом алюмінію. Зниження граничної густини струму за потенціалів, негативніших -0,8 В, закономірно відбувається з підвищенням вмісту дисперсної фази. З поляризаційних залежностей видно, що при додаванні армуючої фази до електроліту механізм виділення міді залишається незмінним, але нахил залежностей зростає, що, свідчить про кінетичні ускладнення стадії розряду.

Кінетичні характеристики катодного процесу в дифосфатному електроліті міднення при  $s = 10$  мВ/с (табл. 1) свідчать, що додавання зміцнювальної фази призводить до зсуву стаціонарного потенціалу в більш від'ємний бік, але потенціали піку та напівпіку, як і їх різниця, залишаються майже незмінними.

Таблиця 1 – Параметри процесу відновлення міді з дифосфатного електроліту

Вміст дисперсної фази	$E_{cm}$ , В	$E_n$ , В	$I_n$ , А/дм <sup>2</sup>	$E_{n/2}$ , В
Відсутня	-0,006	-0,98	1,02	-0,86
1:30	-0,014	-0,98	0,78	-0,81
1:40	-0,017	-0,97	0,76	-0,84
1:50	-0,015	-0,95	0,7	-0,82

Гранична густина струму зі збільшенням вмісту дисперсної фази зменшується. Імовірна причина цього полягає в тому, що моно- та білігандні дифосфатні комплекси міді мають від'ємний заряд, як і гранула гідрозолу оксиду алюмінію, тому введення другого аніону призводить як до витіснення комплексів міді з ПЕШ відповідно до теорії Колотиркіна-Флоріанович, так і до конкурентної адсорбції на електроді.

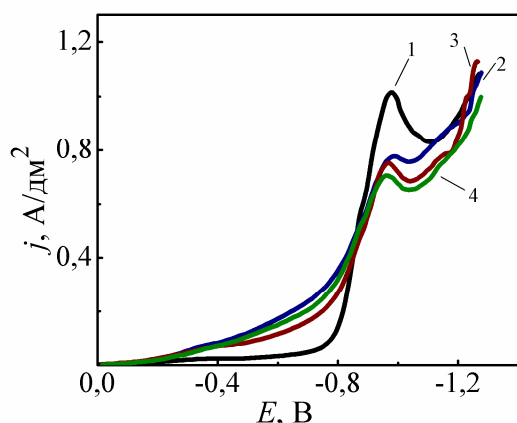


Рисунок 2 – Катодні поляризаційні залежності при  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ М}$ :  
1 – без додавання дисперсної фази;  
2, 3, 4 – з додавання дисперсної фази у співвідношенні 1:30, 1:40, 1:50

В результаті кількість мідьвмісних частинок в приелектродному шарі зменшується, що і призводить до симбатної зміни швидкості процесу. Разрахований критерій Семерано складає 0,3, добуток  $az$  дорівнює 0,47, а концентраційний критерій  $X_c$

становить 0,61. Отриманні діагностичні критерії свідчать про кінетичний контроль процесу.

Визначення закономірностей катодного осадження нікелю проводили в сульфаматному електроліті основного складу з додавання дисперсної фази гідрозолу оксиду алюмінію.

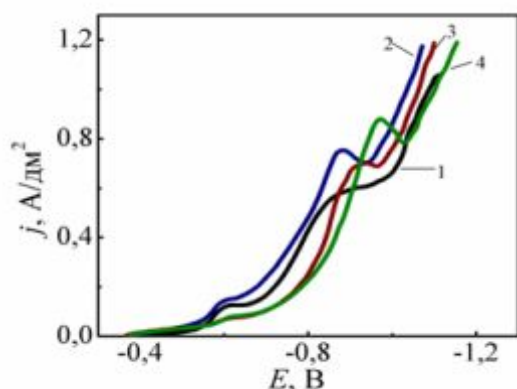


Рисунок 3 – Катодні поляризаційні залежності при  $c(\text{Ni}^{2+}) = 0,1 \text{ М}$ :  
1 – без додавання дисперсної фази;  
2, 3, 4 – з додавання дисперсної фази у співвідношенні 1:80, 1:90 і 1:100

Об'ємне співвідношення дисперсної фази при концентрації сульфамату нікелю  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  складало 1:80, 1:90 та 1:100, тобто одна частина дисперсної фази до 80, 90 та 100 частин  $1 \text{ моль/дм}^3$  розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , відповідно (рис. 3). Оптимальним об'ємним співвідношенням, при якому проводили електросинтез армованих нанорозмірним оксидом алюмінію композитів на основі нікелю, є 1: 90. Додавання дисперсної фази призводить

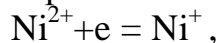
до зростання граничного струму, в той же час зростання гальмування стадій розряду та дифузії призводять до росту катодної поляризації, позитивним наслідком чого стає підвищення розсіювальної здатності електроліту. З поляризаційних залежностей визначено, що при додаванні армувальної фази відбувається незначний зсув стаціонарного потенціалу в область додатних значень, граничний струму піку зі зростанням концентрації дисперсної фази збільшується. При цьому потенціали піку та напівпіку зсуваються до більш від'ємних значень з ростом вмісту зміцнювальної фази в електроліті, хоча їх різниця залишаються майже незмінною.

Аналіз поляризаційних залежностей показав, що додавання дисперсної фази до електроліту призводить до поступового зменшення граничної густини струму передхвилі. Пояснити такі закономірності перебігу процесу можна на підставі сукупності одержаних даних (табл. 2).

Таблиця 2 – Параметри процесу відновлення нікелю з сульфатного електроліту при  $s = 10$  мВ/с

Вміст дисперсної фази	$E_{cm}$ , В	$E_n$ , В	$I_n$ , А/дм <sup>2</sup>	$E_{n/2}$ , В
без додавання	-0,42	-0,89	0,47	-0,78
1:80	-0,39	-0,88	0,60	-0,79
1:90	-0,36	-0,93	0,65	-0,84
1:100	-0,37	-0,97	0,76	-0,88

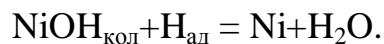
Так, за відсутності гідрозолу імовірним є перебіг реакції за класичною схемою, що включає приєднання першого електрону



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



яка саме і пасивує катод. В той же час парціальна реакція виділення водню продукує утворення атомарної форми потужного відновника  $\text{H}_{\text{ад}}$ , завдяки чому відбувається відновлення колоїдної фази  $\text{NiOH}_{\text{кол}}$  за реакцією



За присутності колоїдної фази гідрозолу алюмінію механізм дещо верифікується внаслідок стабілізації розчину електроліту в приелектродному шарі навіть за перебігу реакції виділення водню, що унеможливує виділення фази  $\text{NiOH}_{\text{кол}}$  та позитивно впливає на перебіг цільової реакції. Зростання граничної густини струму при відновленні іонів  $\text{Ni}^{2+}$  (табл. 2), відбувається за рахунок декількох чинників. При нікелюванні має місце виділення водню, що призводить до утворення надлишку гідроксид-іонів з

подальшими утворенням гідроксиду нікелю та пасивації катоду. Але гранула гідрозолу оксиду алюмінію також містить гідроксид-іони, як потенціал-визначальні іони міцели, тому гідроксид-іони в приелектродному шарі беруть участь в міцелоутворенні та поглинаються колоїдною частинкою. Саме завдяки цьому знижується імовірність локального залуження і пасивації катоду, що і призводить до зростання граничної густини струму. Крім того, при додаванні дисперсної фази іони нікелю зв'язуються з гранулою гідроксиду  $Al_2O_3$  та не беруть участь в утворенні пасивуючої фази гідроксидів. Отже, дисперсна фаза є не тільки буферною добавкою, а й виконує роль додаткового ліганду. Крім того, асоціація гранул з  $Ni^{2+}$  приводить до більш інтенсивного перемішування прикатодного дифузійного шару, що також сприяє зростанню катодної густини струму пропорційно концентрації гідрозолу.

Розраховані значення діагностичних критеріїв реакції виділення нікелю з сульфатного електроліту становлять  $X_s=0,68$ ,  $\alpha z=1,58$ ,  $X_c=0,07$ , що також дає підстави стверджувати про кінетичний контроль процесу.

На основі аналізу поляризаційних залежностей в координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики виявлено, що лінеаризація спостерігається для залежностей  $lg((j^*j_{гр})/(j_{гр}-j)) - \Delta E$  при виділенні міді з дифосфатного та нікелю з сульфатного електроліту, що свідчить про перебіг електродних реакцій за змішаною кінетикою (рис. 4 а, б).

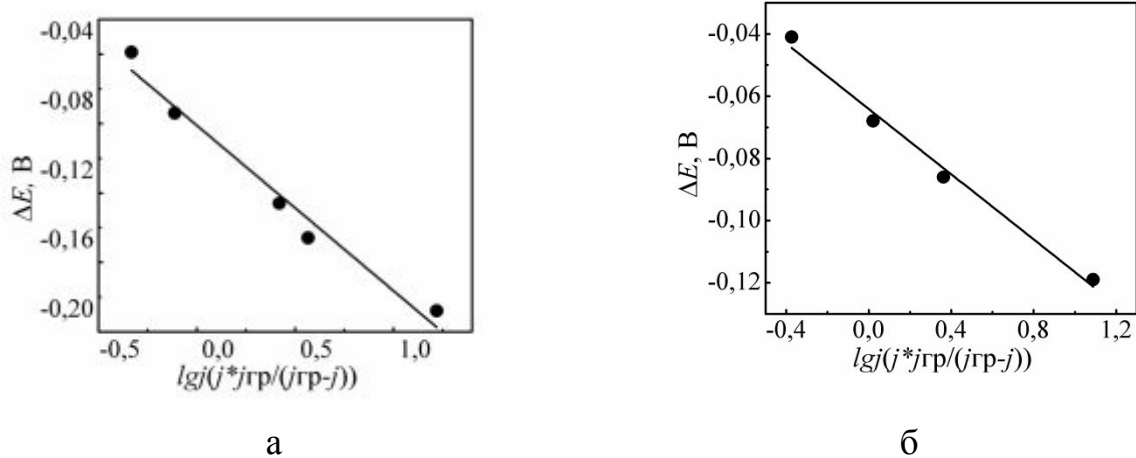


Рисунок 4 – Залежність перенапруги від швидкості процесу відновлення міді (а) з дифосфатного електроліту при  $c(Cu^{2+}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> та нікелю (б) з сульфатного електроліту при  $c(Ni^{2+}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> з додаванням дисперсної фази

Виявлений із аналізу поляризаційних залежностей вплив вторинної фази на закономірності катодного процесу утворення КЕП свідчить, що введення гідрозолу до складу електролітів зумовлює зростання граничної густини струму для нікелевих композитів при незначному гальмуванні процесу у випадку мідних покривів. Виявлений ефект носить концентраційний характер, тобто зміна густини струму пропорційна вмісту дисперсної фази в електроліті, але введення гідрозолу не змінює природу гальмування і механізм процесу.

У п'ятому розділі представлено результати експериментальних досліджень властивостей синтезованих композиційних покриттів на основі міді та нікелю, армованих нанорозмірними частинками оксиду алюмінію.

За результатами вимірювань встановлено, що введення в розчин електроліту навіть незначної кількості нанорозмірних частинок оксиду алюмінію значно впливає на міцність отриманих фольг (рис. 5).

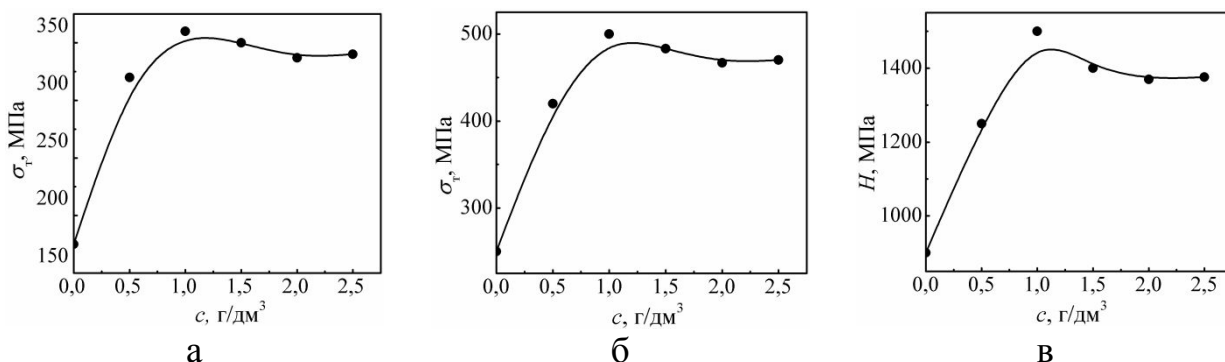


Рисунок 5 – Залежність межі текучості (а), межі міцності(б) та мікротвердості (в) фольг Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від вмісту частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в електроліті.

Концентраційні залежності характеристик міцності свідчать, що при збільшенні вмісту наноструктурного оксиду алюмінію в електроліті від 0,25 до 1,5 г / дм<sup>3</sup> значення мікротвердості зростає з 900 до 1500 МПа, межі текучості від 175 до 360 МПа, межа міцності від 250 до 500 МПа при незначному зниженні пластичності. Вимірювання фізико-механічних властивостей фольг Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також довели, що відбувається аналогічне поліпшення характеристик міцності з підвищенням вмісту частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6). Значення мікротвердості композитів на основі нікелю зростає від 1600 до 2900 МПа, межі міцності від 550 до 1200 МПа, межі текучості від 150 до 980 МПа при збільшенні вмісту фази Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 0,25 до 1,5 г / дм<sup>3</sup>. Причина такої поведінки композитів також обумовлена включенням частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які виступають в ролі надійного перешкоди руху дислокацій.

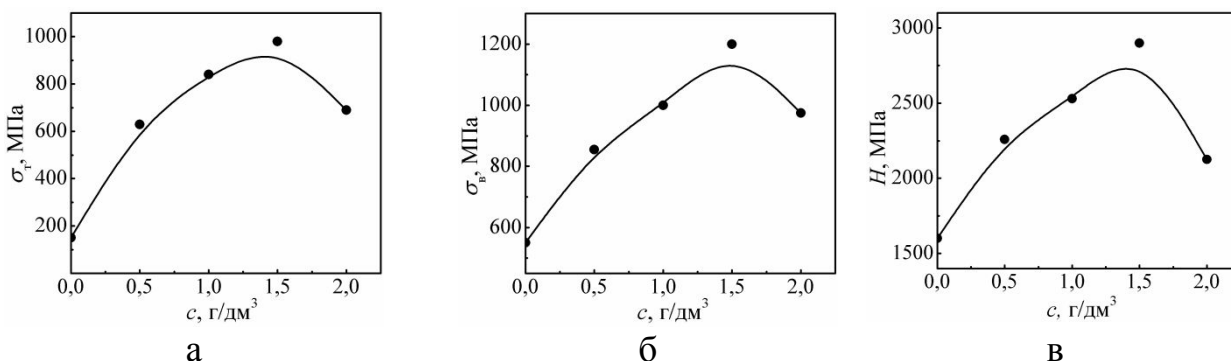


Рисунок 6 – Залежність межі текучості (а), межі міцності(б) та мікротвердості (в) фольг Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від вмісту частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в електроліті.

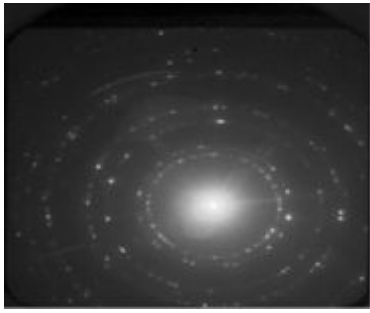


Рисунок 7 – Електронограма фольги  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (вміст гідрозолу  $2 \text{ г/дм}^3$ ).

Наявність меж зерен в полікристалах призводить до їх зміцнення. При певному значенні напруження дислокації не можуть перейти через межу в інше зерно і починають гальмуватися, а для подолання межі їм необхідно додаткове напруження. Кристалічна ґратка міді являє собою тривимірну періодичну систему вузлів з гранецентровою кубічною будовою. На електронограмі (рис. 7) присутні лінії основи - міді і лінії частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Подвійні лінії відображають ГЦК будову композита, а точкові лінії свідчать про наявність полікристалічних зерен міді з частинками фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . За результатами АСМ сканування визначено розмір зерен та конгломератів, що утворюються частинками дисперсної фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також топографію композитів  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Топографія КЕП  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 8) свідчить, що поверхня достатньо рівна, без гострих виступів, що характерно для покриттів, нанесених з комплексних електролітів. Результати дослідження перетину профілів фольг і покриттів  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$  надали можливість оцінити відстані і висоту частинок конгломерату на побудованому профілі. Встановлено, що розмір утворених конгломератів лежить в межах від 50 до 200 нм. В порівнянні з нікелевим покриттям поверхня більш вирівняна, не містить значних перепадів, та коливається від 10 до 80 нм.

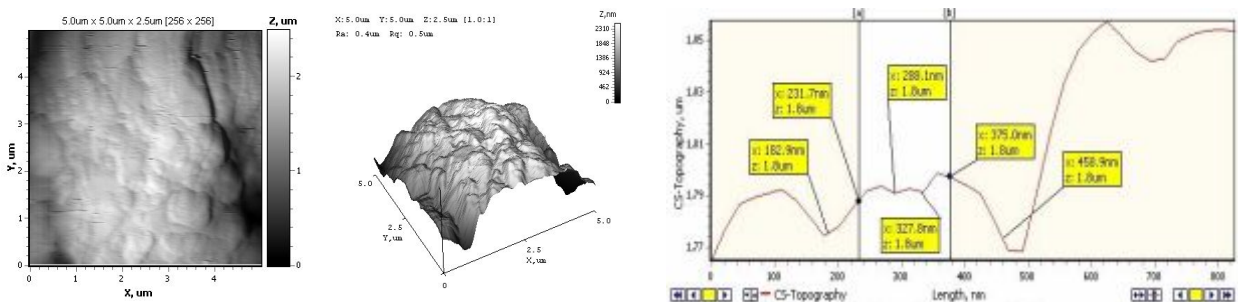


Рисунок 8 – Профіль перетину поверхні конгломерату композиційного електрохімічного покриття  $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Дослідження профілю перетину кристалітів композиційного покриття  $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 9) показує, що розміри зерен знаходяться в межах 50 – 300 нм, а різниця висоти виступів і упадин рельєфу коливається в межах 10 – 300 нм, що також підтверджує вплив топографії поверхні композитів, розміру зерен і розвитку їх меж на механічні властивості матеріалів.

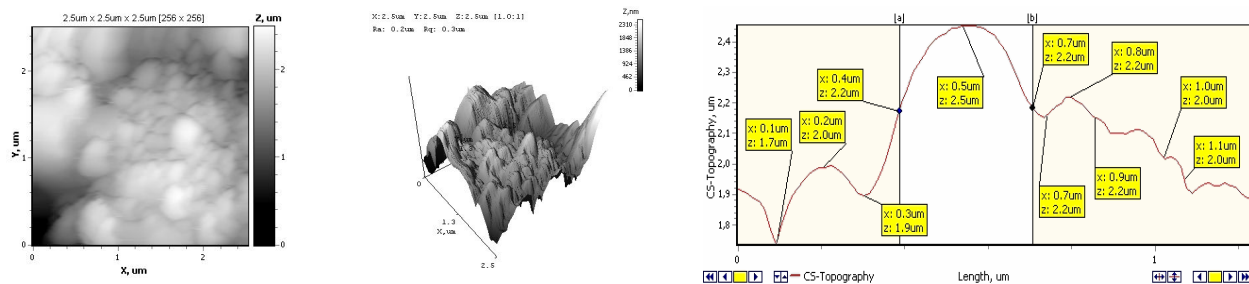


Рисунок 9 – Профіль перетину поверхні конгломерату композиційного електрохімічного покриття Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результати тестування фізико-механічних властивостей композитів Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> довели поліпшення характеристик міцності з підвищенням вмісту частинок оксиду алюмінію. Крім того, отримані композити мають значно вищий рівень міцності при досить низьких концентраціях оксиду алюмінію в електроліті (в 10 разів менше у порівнянні з отриманими при додаванні до електроліту грубодисперсного оксиду алюмінію).

Наведені результати склали підґрунтя для розробки технологічної схеми формування композитних покриттів з підвищеними фізико-механічними властивостями (рис.10).

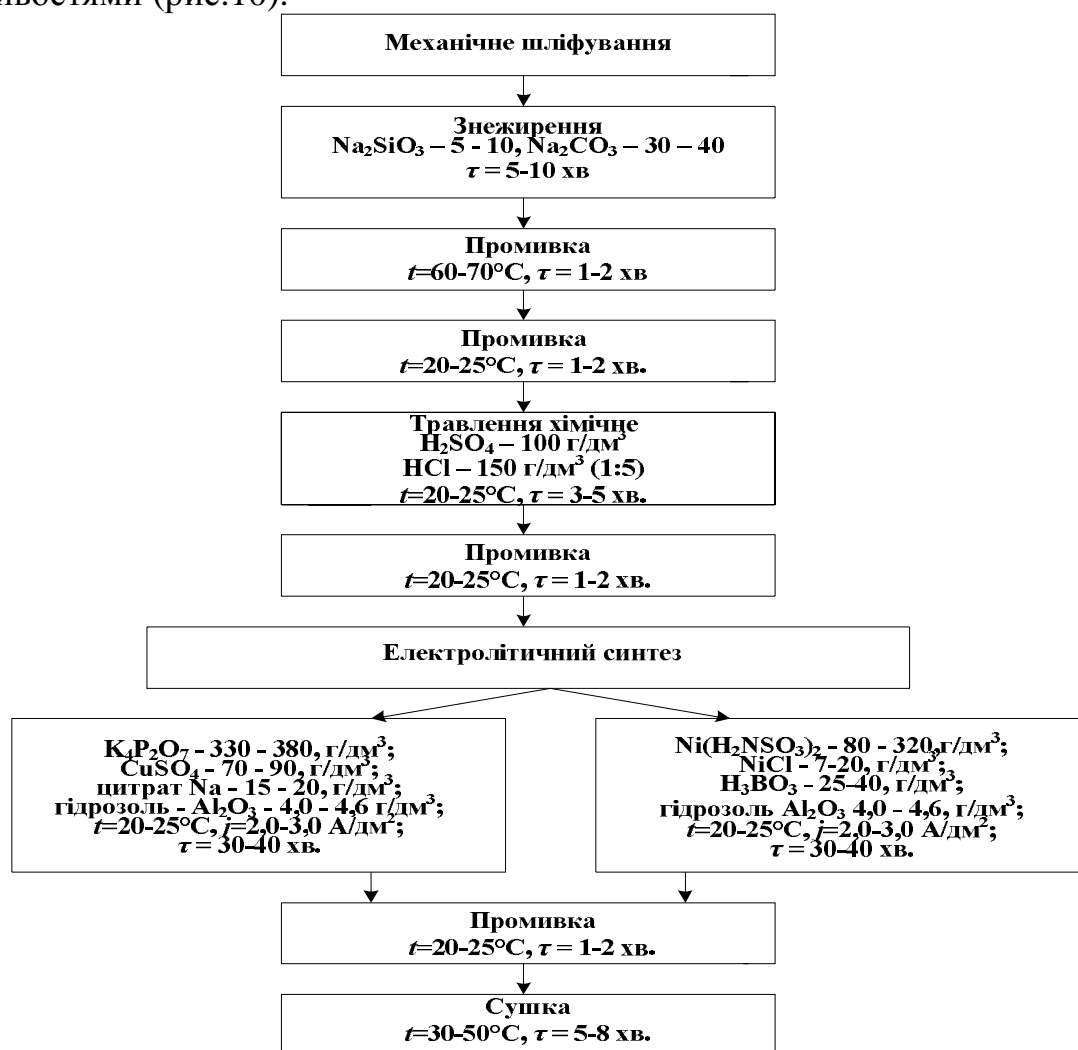


Рисунок 10 – Принципова технологічна схема одержання КЕП

У **додатках** наведено технологічні інструкції на запропоновані технології, результати дослідно-промислових випробувань та впровадження наукових напрацювань у навчальний процес.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі на основі експериментальних та теоретичних досліджень вирішено науково-практичну задачу отримання композиційних електрохімічних покриттів на основі міді та нікелю, модифікованих нанорозмірними частинками оксиду алюмінію, з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

1. Експериментально методом седиментаційного аналізу встановлено еквівалентний радіус ненормованих частинок корунду при варіюванні рН суспензії, доведено здатність оксиду алюмінію до часткового розчинення в дисперсійному середовищі при  $pH \leq 1$  та  $\geq 13$  і запропоновано спосіб диспергування частинок оксиду алюмінію за рахунок хімічної взаємодії при  $pH > 13$  ( $T - 293$  К) з отриманням гідрозолу оксиду алюмінію.

2. Запропоновано склади дифосфатного електроліту міднення та сульфаматного електроліту нікелювання з вмістом нанорозірних частинок  $Al_2O_3$  у формі гідрозолу і на підставі експериментально встановленого впливу концентрації вторинної фази на механічні властивості отриманих композитів визначено оптимальний склад електролітів.

3. На основі аналізу поляризаційних залежностей в координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики виявлено вплив вторинної фази на закономірності катодного процесу утворення композитів  $Cu - Al_2O_3$  і  $Ni - Al_2O_3$  та доведено, що введення гідрозолу до складу базових електролітів зумовлює зростання граничної густини струму для нікелевих композитів внаслідок зниження локального залуження і пасивації катоду через участь гідроксид-іонів у міцелоутворенні та поглинанні їх колоїдними частинками гідрозолу, при практично незмінній швидкості процесу у випадку мідних покриттів.

4. Комплексним дослідженням елементного складу композиційних покриттів встановлено, що залежно від концентрації гідрозолу  $Al_2O_3$  в електроліті вміст алюмінію в складі композитів  $Cu - Al_2O_3$  становить від 0,5 до 1 ат %, а в композиті  $Ni - Al_2O_3$  від 0,3 до 1,5 ат %, що дозволяє гнучко керувати складом, а відтак і властивостями покриттів. Визначена методом атомно-силової мікроскопії топографія композитів свідчить, що із введенням дисперсної фази відбувається зменшення розмірів кристалітів. Для покриття  $Ni - Al_2O_3$  розмір зерен становить від 50 до 300 нм з різницею висот виступів і упадин рельєфу 10 – 300 нм, а профіль фольги, отриманої в аналогічних умовах, є більш рівномірним з розміром зерен 180 – 200 нм та різницею висот і упадин близько 100 нм. Для композиту основі міді розмір утворених конгломератів становить 50 – 200 нм і в порівнянні з нікелевим покриттям поверхня більш рівномірна з перепадом висот в межах 10 – 80 нм. Підтверджено вплив топографії поверхні композитів та розміру зерен на механічні властивості матеріалів.

5. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань запропонованої технології композитних покриттів в лабораторії НМК ДП «Харківське



агрегатне конструкторське бюро» довели, що із зростанням вмісту гідрозолу відбувається симбатне зміцнення композитів – майже вдвічі зростають мікротвердість, межі міцності та текучості без порушення будови кристалічної ґратки, що дозволяє зберегти властивості матричного металу – високу пластичність та низький електричний опір. Наукові напрацювання дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедри фізичної хімії НТУ «ХПІ» при підготовці бакалаврів напряму «Хімічні технології та інженерія».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМАЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ovcharenko O.A. Electrodeposition and Physicomechanical Properties of Coatings and Foil of Copper Reinforced with Nanosize Aluminum Oxide / N.D.Sakhnenko, O.A. Ovcharenko, M.V. Ved'. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, Vol. 87, No. 5, pp. 596–600.

*Здобувачем проведено фізико-механічні вимірювання і узагальнено результати.*

2. Овчаренко О.А. Влияние допантов на физико-химические свойства электролитических фольг / О.А. Овчаренко, Н.Д. Сахненко / Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: Сборник статей молодых ученых. В 2 т. – Саратов : СГТУ им. Ю.А.Гагарина, 2014. – Т.1. – С.139 – 143.

*Здобувачем проведено випробування функціональних властивостей композитів.*

3. Овчаренко О.А. Физико-механические свойства электролитических фольг, армированных наноразмерным оксидом / О.А. Овчаренко, Н.Д.Сахненко, М.В. Ведь // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків. : НТУ «ХПІ», 2014. – № 27 (1070). – С.53 – 58.

*Здобувачем визначено вплив концентрації частинок  $Al_2O_3$  на морфологію композиційних покриттів.*

4. Овчаренко О.А. Влияние допантов на физико-химические свойства электролитических фольг / О.А. Овчаренко, Н.Д. Сахненко // Нанотехнологии. Наука и производство. – М.: НГТУ «МИСиС», 2014. - №3 (30). – С. 27 - 30.

*Здобувачем визначено вплив компонентів вторинної фази дифосфатного електроліту на склад та вихід за струмом покриття  $Ni - Al_2O_3$ .*

5. Ovcharenko O. Copper (nickel) based composite coatings reinforced with nanosized oxides / N. Sakhnenko, O. Ovcharenko, M. Ved. // Functional materials, 2015. – Vol. 22(1). – pp. 105-109.

*Здобувачем експериментально визначено вплив параметрів електролізу на процес осадження покриття  $Ni - Al_2O_3$ .*

6. Ovcharenko O.A. Electrochemical Synthesis of Nickel-Based Composite Materials Modified with Nanosized Aluminum Oxide / N.D. Sakhnenko, O.A.Ovcharenko, M.V. Ved'// Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, Vol. 88, No. 2, pp. 267–271.

*Здобувачем досліджено характеристики міцності композиційних покриттів.*

7. Ovcharenko O.O. Physicomechanical properties of Cu- $Al_2O_3$  electroplating compositions / M.D.Sakhnenko, O.O. Ovcharenko, M.V. Ved' and S.I. Lyabuk. // Materials Science, Springer, 2015. – Vol. 50, № 5. – pp. 646-652.

*Здобувачем визначено чинники процесу отримання композиційних електрохімічних покриттів.*

8. Патент на корисну модель № 88976 МПК (2014.01) C25D 15/00, C25C 3/18 (2006.01) Електроліт для одержання покриттів, армованих нанорозмірними оксидами / Овчаренко О.О., Сахненко М.Д., Ведь М.В, Богоявленська О.В. Заявник та власник патенту НТУ «ХП», Заявка U 2013 12000, заявл. 14.10.2013, Опубліковано 10.04.2014, бюл. № 7.

*Здобувачем запропоновано спосіб хімічного диспергування оксиду алюмінію в розчині лужного металу при  $pH \geq 13$ .*

9. Патент на корисну модель № 88994 МПК (2014.01) C01F 7/02 (2006.01), B01J 13/00 Спосіб отримання гідрозолу оксиду алюмінію / Овчаренко О.О., Сахненко М.Д., Ведь М.В, Богоявленська О.В. Заявник та власник патенту НТУ «ХП», Заявка U 2013 12231, заявл. 18.10.2013, Опубліковано 10.04.2014, бюл. № 7.

*Здобувачем визначено оптимальні режими електрохімічного синтезу покриттів з додаванням дисперсної фази.*

10. Патент на корисну модель № 88995 МПК (2014.01) C25C 1/12 (2006.01), C25D 1/00 Спосіб одержання армованої нанорозмірними частинками оксидами алюмінію мідної фольги / Овчаренко О.О., Сахненко М.Д., Ведь М.В, Богоявленська О.В. Заявник та власник патенту НТУ «ХП», Заявка U 2013 12232, заявл. 18.10.2013, Опубліковано 10.04.2014, бюл. № 7.

*Здобувачем запропоновано вводити гідрозоль оксиду алюмінію для отримання покриттів з полішеними експлуатаційними характеристиками.*

11. Овчаренко О.А. Электрохимический синтез дисперсно-упрочненных композиционных покрытий на основе меди и никеля / О.А. Овчаренко, Н.Д. Сахненко / Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХП», 2015. – С.112- 113.

*Здобувачем досліджено вплив компонентів пірофосфатного електроліту на кінетичні закономірності формування мідних та нікелевих покриттів.*

12. Овчаренко О.О. Електросинтез фольг на основі міді, модифікованих ультрадисперсними частинками / О.О. Овчаренко, О.О. Тарнавська, В.В. Батов. / Первая Всеукраинская научно-техническая конференция «Современные тенденции развития приборостроения»: Сборник тезисов докладов, Луганск, 19-20 ноября 2012 г. – Луганск: ВНУ им. В.Даля, 2012. – С.196-197.

*Здобувачем визначено оптимальні режими процесу.*

13. Овчаренко О.О. Підвищення надійності промислових об'єктів застосуванням дисперсно-наповнених матеріалів / М.Д. Сахненко, О.В. Богоявленська., С.І.Лябук, М.М. Проскурін, О.О. Овчаренко, О.О. Тарнавська / Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства», Львів, 29-30 листопада 2012 р. – Львів: ЛДУ БЖД, 2012. - С.254-256

*Здобувачем запропоновано склад електроліту для нанесення покриття з додаванням модифікуючої фази.*

14. Овчаренко О.О. Фізико-механічні властивості електросинтезованих композитів на основі міді / М.Д. Сахненко, О.І. Ільїнський, С.І Лябук, О.В. Богоявленська, О.О. Овчаренко, О.О. Тарнавська / XI Міжнародна науково-технічна конференція «Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів»: Матеріали конференції. – Кременчук: КрНУ, 2012.- С. 90-91.

*Здобувачем визначено оптимальні концентрації компонентів електроліту.*

15. Овчаренко О.О. Електросинтез наноструктурованих композиційних покриттів на основі міді та нікелю / О.О. Овчаренко, О.О. Тарнавська, М.Д.Сахненко / Хімічні проблеми сьогодення: Тези доповідей Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю.- Донецьк, 11-14 березня 2013р. – Донецьк : Видавництво «Ноулідж», Донецьке відділення, 2013. – С.84.

*Здобувачем досліджено кінетику катодних реакцій при електроосажденні композитів  $Cu - Al_2O_3$  та  $Ni - Al_2O_3$ .*

16. Овчаренко О.О. Кінетика електроосадження наноконпозиційних покриттів на основі міді та нікелю / О.О. Тарнавська, О.О. Овчаренко, М.Д.Сахненко / П'ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013»: тези доповідей. Харків, 22-25 квітня 2013р. – Харків: ХНУ ім.В.Н.Каразіна, 2013. – С.72.

*Здобувачем отримано експериментальні дані та сформульовано висновки.*

17. Овчаренко О.А., Механічні властивості наноструктурованих композитних покриттів на основі міді та нікелю / Н.Д.Сахненко, С.И. Лябук, Е.В. Богоявленская, О.А. Овчаренко, А.А.Тарнавская /Фізика і технологія тонких плівок та наносистем : Матеріали XIV Міжнародної конференції. – Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013 р.- Івано-Франківськ: ПНУ ім. Василя Стефаника, 2013.- С.101.

*Здобувачем досліджено вплив компонентів армуючої фази пірофосфатного електроліту на процеси електросинтезу покриття  $Cu - Al_2O_3$  та  $Ni - Al_2O_3$ .*

18. Овчаренко О.О. Електросинтез композиційних матеріалів на основі міді та нікелю армованих ультрадисперсними частинками оксидів / О.О.Овчаренко, О.О.Тарнавська, М.Д.Сахненко / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXI Міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (29-31 травня 2013 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л.Л. – Харків, НТУ «ХПІ». – С.260.

*Здобувачем запропоновано склад електроліту для нанесення покриття з додаванням модифікуючої фази.*

19. Овчаренко О.О. Електросинтез покриттів з каталітичними властивостями на вентильних металах / В.В. Биканова, О.О. Овчаренко, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, О.В.Богоявленська / Сучасні проблеми фізичної хімії : Матеріали VI Міжнародної конференції, Донецьк, 9–12 вересня 2013. - Донецьк, 2013.- С.10.

*Здобувачем досліджено кінетичні закономірності виділення металу та розраховані характеристичні критерії.*

20. Овчаренко О.О. Армування мідних та нікелевих покриттів оксидами алюмінію та цирконію / О.О. Овчаренко, М.Д. Сахненко, О.В. Богоявленська / Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи : Матеріали конференції КМН-2013, Львів . – Львів, 2013. – С.150.

*Здобувачем відпрацьовано склади електролітів та режими електролізу.*

21. Овчаренко О.О. Синтез і фізико-хімічні властивості композиційних електрохімічних покриттів з металевою матрицею / О.О. Овчаренко, М.Д.Сахненко, С.І. Лябук, М.О. Глушкова / Хімічні проблеми сьогодення : тези доповідей восьмої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і

молодих учених з міжнародною участю, Донецьк, 17-20 березня 2014р. – Донецьк : Ноулідж, 2014. – С.26.

*Здобувачем відпрацьовано склад електроліту та режими електрохімічного синтезу.*

22. Овчаренко О.О. Фізико-механічні властивості мідних фольг, армованих наноструктурним оксидом / О.О. Овчаренко, М.Д. Сахненко / Хімічні каразінські читання – 2014: тез. доп. VI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів, Харків, 22-24 квітня 2014.- Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2014. – С.260.

*Здобувачем опрацьовано режими електросадження для формування покриттів значної товщини.*

23. Овчаренко О.А. Влияние наноструктурного оксида на физико-механические свойства электролитических фольг / О.А. Овчаренко, Н.Д.Сахненко, М.В. Ведь, С.И. Лябук / КАЗАНТИП-ЭКО-2014. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения : сборник трудов XXII Международной научно-практической конференции (г. Харьков, июнь 2014 г.). В 2 т. – Х. : НТМТ, 2014. – Т.1. – С.53.

*Здобувачем запропоновано концентраційні межі компонентів електроліту.*

24. Овчаренко О.А. Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  / Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, О.А.Овчаренко. / VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (8-12 сентября 2014 г., Плес, Ивановская обл., Россия) : Тезисы докладов. – Иваново: Ин-т химии растворов им. Г.А. Крестова, 2014. – С.163.

*Здобувачем досліджено кінетичні закономірності відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  у розчинах сульфаматів, сформульовано висновки.*

25. Овчаренко О.О. Електросинтез та фізико-механічні властивості наноструктурованих фольг / О.О. Овчаренко, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь / XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м.Одеса, 7–11 вересня) : тези доповідей. – Одеса : ФХІ ім. О.В. Богацького, 2014. – С. 166.

*Здобувачем відпрацьовано методики експерименту та узагальнено результати.*

26. Овчаренко О.О. Фізико-хімічні властивості металевих фольг, армованих нанорозмірним оксидом / О.О. Овчаренко, М.Д. Сахненко / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : Тези доповідей XXII Міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ, (15- 17 жовтня 2014 р. Харків). – Харків : НТУ «ХП», 2014. – С.292.

*Здобувачем визначено концентраційні межі компонентів електроліту.*

27. Овчаренко О.А. Физико-механические свойства никелевых фольг, модифицированных наноразмерным оксидом / О.А. Овчаренко, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь / I Всеукраїнська науково-практична інтернет конференція «Ресурсосбереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів» (м. Харків 10-12 листопада 2014 р.): Тези доп. – Харків: ХНАДУ, 2014.– С. 138.

*Здобувачем оптимізовано режими електролізу.*

28. Овчаренко О.А. Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  / О.А. Овчаренко, Н.Д. Сахненко,

М.В.Ведь / VII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (21-25 сентября 2015г., г. Плес, Ивановская обл., Росія) : Тезисы докладов. – Иваново: Ин-т химии растворов им. Г.А. Крестова, 2015. – С.159.

#### АНОТАЦІЇ

**Овчаренко О.О. Композиційні електрохімічні покриття на основі міді та нікелю, модифіковані ультрадисперсними частинками.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків, 2016 р.

Дисертація присвячена розробці технології композиційних електрохімічних покриттів на основі міді та нікелю, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію. Запропоновано технологічну схему формування композитів Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Запропоновано метод хімічного диспергування корунду з отриманням гідрозолу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено закономірності електрохімічних процесів осадження мідних та нікелевих композиційних покриттів. Визначено вплив концентрації дисперсної фази в електролітах-суспензіях на фізико-механічні властивості матеріалів, такі як мікротвердість, межа міцності та межа текучості. Встановлено, що отримані композити мають значно вищий рівень міцності при досить низьких концентраціях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в електроліті (1-2 г/дм<sup>3</sup>), у порівнянні зі зразками, отриманими з додаванням грубодисперсного оксиду алюмінію. Результати атомносилової мікроскопії дозволили визначити розмір кристалітів та оцінити топографію поверхні покриттів, встановлено вплив вмісту корунду на склад та морфологію покриттів, а результати електронної мікроскопії вказують на збереження кристалічної ґратки.

*Ключові слова:* композиційні електрохімічні покриття, гідрозоль оксиду алюмінію, ультрадисперсні частинки, електрохімічний синтез, мікротвердість, топографія поверхні покриттів, технологічна схема.

**Овчаренко О.А. Композиционные электрохимические покрытия на основе меди и никеля, модифицированные ультрадисперсными частицами.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", г. Харьков, 2016 г.

Диссертация посвящена разработке технологии композиционных электрохимических покрытий на основе меди и никеля, армированных наноразмерным оксидом алюминия. Предложен способ диспергирования частичек оксида алюминия за счет частичного химического взаимодействия амфотерного оксида алюминия при  $pH > 13$  ( $T = 20$  °C) и получен гидрозоль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определено строение двойного электрического слоя после введения гидрозоля оксида алюминия в электролит. Методом линейной вольтамперометрии определены кинетические параметры катодного осаждения меди из пиррофосфатного электролита и никеля из сульфатного электролита и определен порядок реакции электрохимического синтеза медных и никелевых КЭП. Основываясь на анализе поляризационных зависимостей, в координатах электрохимической и диффузионной кинетике определено влияние вторичной

фазы на закономерности катодного процесса создания композитов Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлены закономерности электрохимических процессов осаждения медных и никелевых композиционных покрытий. Комплексные исследования элементарного состава композиционных подтверждают включение алюминия в состав полученных композитов Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что в свою очередь свидетельствует о включении в состав покрытий частичек Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Физико-механические испытания композитов Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволили определить влияние концентрации дисперсной фазы в электролитах-сuspensions на физико-механические свойства материалов, такие как микротвердость, предел прочности и предел текучести. Выявлено, что полученные композиты имеют более высокий уровень прочности при достаточно малых концентрациях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите (1-2 г/дм<sup>3</sup>) по сравнению с образцами, полученными при введении в электролит грубодисперсного оксида алюминия. Экспериментально установлено влияние содержания корунда на состав и морфологию покрытий, а результаты электронной микроскопии указывают на сохранение кристаллической решетки. Результаты атомносиловой микроскопии позволили определить размер кристаллитов и оценить топографию поверхности синтезированных композитов Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проведенные исследования подтверждают влияние топографии поверхности композитов, размер зерен и развитость их границ на механические свойства материалов. Предложена технологическая схема электрохимического формирования композитов Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Ключевые слова:* композиционные электрохимические покрытия, гидро-золь оксида алюминия, ультрадисперсные частицы, электрохимический синтез, микротвердость, топография поверхности покрытий, технологическая схема.

**Ovcharenko O.A. Composite Electrochemical Coatings Based on Copper and Nickel Modified Ultra-Dispersed Particles.** Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”. Kharkiv, 2016.

Dissertation is devoted to development of the technology of composite electrochemical coatings based on copper and nickel, reinforced nanoscale aluminium. The method of chemical dispersion to produce a hydrosol of corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is proposed. Electrochemical processes regularities of the copper and nickel composite coatings deposition have established. The influence of a dispersed phase concentration in electrolytes-suspensions on the physico-mechanical properties of materials, such as microhardness, tensile strength and yield strength, has detected. It has shown the resulting composites have higher strength at sufficiently low concentrations in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-electrolyte (1-2 g/dm<sup>3</sup>) compared with samples obtained by the introduction of the coarse-dispersion aluminium electrolyte. The influence of the corundum content on the composition and morphology of coatings has been found experimentally. The electron microscopy results detects to a continuation of a crystal lattice. The results of atomic force microscopy have allowed to determine the crystallite size and evaluate the topography of the surface. The flowchart of the electrochemical formation of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites are proposed.

*Key words:* composite electrochemical coatings, hydrosol of aluminum oxide, ultrafine particles, electrochemical synthesis, microhardness the topography of the surface coatings, process flowsheet.