

О.А. ОВЧАРЕНКО, асп., НТУ «ХПИ»,

Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ФОЛЬГ, АРМИРОВАННЫХ НАНОРОЗМЕРНЫМ ОКСИДОМ

Предложен метод получения электролитических фольг на основе меди, армированных наноразмерным оксидом алюминия. Приведен способ диспергации упрочняющей фазы и показано повышение физико-механических свойств полученных фольг с ростом содержания в электролите неноразмерного оксида алюминия.

Ключевые слова: электролитические фольги, электролит, наноразмерный оксид, дисперсная фаза, гидрозоль оксида алюминия.

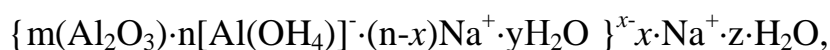
Создание наноструктурных композиционных покрытий и фольг является одним из ведущих технологических процессов в функциональной гальванотехнике. В настоящее время все больший интерес представляют материалы с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами, поскольку материалы с повышенными эксплуатационными свойствами находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Получение композитов проводят комбинированием веществ различной природы, что позволяет значительно повысить такие функциональные свойства изделий, как износостойкость, жаро- и коррозионную стойкость, а также придать специфические технологические характеристики рабочим поверхностям деталей машин и инструментов. Поскольку медь является важным элементом многих технических систем, таких как строительство, энергетика, связь и транспорт, а обеспечение заданных характеристик изделий высокого конструкционного и технического уровня – актуальной задачей, представило интерес получение электролитических фольг с матрицей на основе меди, армированных наноразмерным оксидом алюминия [1, 2] с установлением структуры и прочностных характеристик.

Методика исследований. Композиционные фольги на основе меди получали методом гальванопластики на образцах из полированной нержавеющей стали X18H10T (AISI 304) в гальваностатическом режиме из дифосфатного электролита меднения состава, г/дм³: дифосфат калия 330 – 380, сульфат

© О.А.Овчаренко, Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, 2014

меди 70 – 90, лимонная кислота 15 – 25 при плотности тока 2 – 3 А/дм², температуре 20 – 25 °С в течение 60 – 120 мин. Толщина исследуемых фольг составляла 20 – 50 мкм. Для получения фольг, включающих в состав матрицы частицы упрочняющей фазы, электролиты готовили добавлением к базовому электролиту 0,2 – 0,8 объема золя оксида алюминия, содержащего в пределах 4 – 4,6 г/дм³ дисперсной фазы наноразмерного оксида алюминия. Таким образом, содержание вторичной фазы в растворе электролита варьировалось от 1 до 2,5 г/дм³.

Гидрозоль оксида алюминия получали диспергированием высокотемпературной формы γ - Al₂O₃ в водном растворе при pH \geq 13 в течении 10 – 30 мин. с последующим декантированием коллоидного раствора. Диспергирование частиц оксида алюминия происходит за счет частичного химического растворения амфотерного оксида при pH \geq 13 с образованием гидроксокомплексов [Al(OH)₄]⁻, которые адсорбируясь на поверхности оксида алюминия, образуют коллоидную частицу вида



стабильность которых дополнительно обеспечивается тем, что для наноразмерных частиц броуновское движение конкурирует с седиментацией. Полученный таким способом материал является перспективным для синтеза композитов с улучшенными функциональными свойствами.

Изучение микроструктуры фольг проводили путем просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 125 – 175 кВ. Для просвечивающей электронной микроскопии объекты получали путем последующего утонения исходных образцов на приборе ПТФ. Утонение производили попеременно с двух сторон в течении 5 – 10 сек. в зависимости от толщины образцов до появления первого отверстия. Снимки были получены на светлом поле, а так же с наведением темного поля для лучшей визуализации частиц оксида алюминия. Размер зерен определяли по электронномикроскопическим снимкам методом секущих. Для построения распределения зерен по размерам и расчета относительной площади, занимаемой зернами данного размера, измерялся средний диаметр каждого зерна. Физико-механические испытания фольг Cu – Al₂O₃ (микротвердость, предел текучести σ_T , предел прочности σ_B) проводили при комнатной температуре на машине для механических испытаний TIRAtest-2300 со скоростью сканирования 0,36 мм / мин.

Результаты и их обсуждения. По результатам измерений установлено, что введение в раствор электролита даже незначительного количества наноразмерных частиц оксида алюминия оказывает значительное воздействие на прочность полученных фольг. Упрочнение металла дисперсной фазой обусловлено тем, что образуются мелкие выделения второй фазы в матрице основного металла. Эти выделения могут иметь ту же самую или иную кристаллическую решетку, создавать поля напряжений, быть перерезаемыми или неперерезаемыми для дислокаций. В любом случае они создают дополнительные препятствия для движения дислокаций, вследствие чего значительно повышается прочность материала [3, 4].

Установлено, что зависимости прочностных характеристик от содержания вторичной фазы (рис. 1) носят нелинейный характер с выходом на асимптоту.

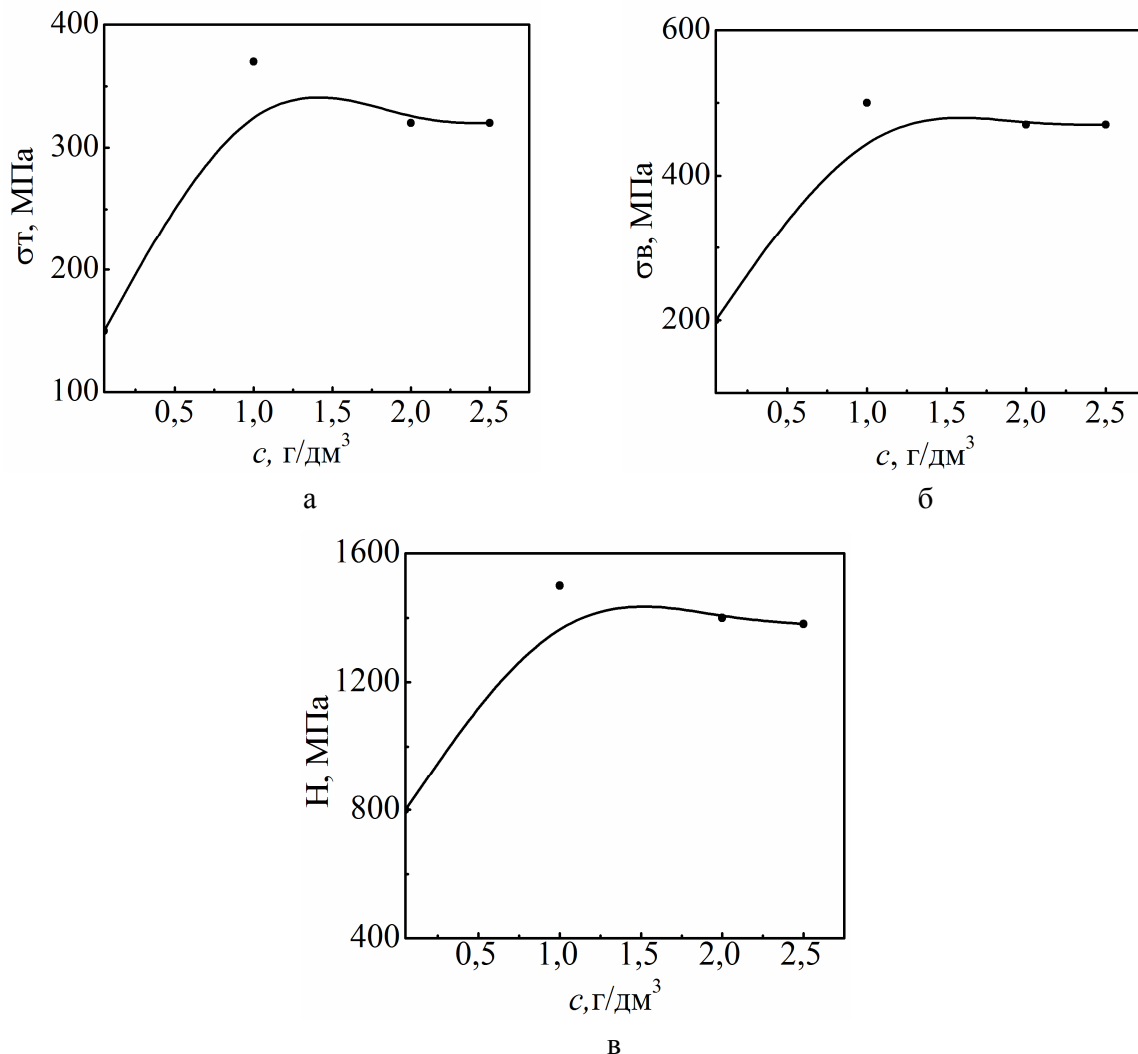


Рис. 1 – Зависимость предела текучести (а), предела прочности (б), и микротвердости (в) от содержания частиц Al_2O_3 в электролите.

Из концентрационных зависимостей прочностных характеристик видно, что при увеличении содержания наноструктурного оксида алюминия в электролите от 0,25 до 1,5 г/дм³ значение микротвердости увеличивается с 900 до 1500 МПа, предела текучести от 175 до 360 МПа, предела прочности от 250 до 500 МПа при незначительном снижении пластичности. Причина такого поведения композитов обусловлена присутствием частиц Al₂O₃, которые выступают в роли надежного препятствия движению дислокаций, что характерно для дисперсного механизма упрочнения по Оровану (огибание частиц второй фазы дислокациями) [5].

Полученные электронномикроскопические снимки свидетельствуют о наличии в составе медной матрицы частиц упрочняющей фазы, а также позволяют судить об изменении размера зерна меди, при включении в основу частиц допанта (рис. 2).

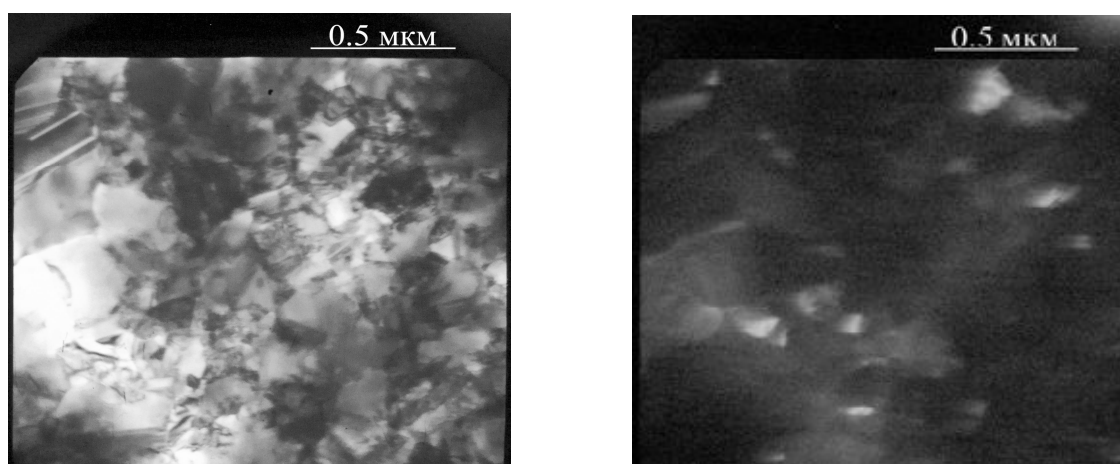


Рис. 2 – Микроструктура фольги Cu – Al₂O₃ (2 г/дм³), светлое и темное поле.

Средний размер зерна чистой меди составляет 5 – 7 мкм. При получении медных фольг с Al₂O₃ размер зерна меди уменьшился до 1 мкм. Частицы дисперсной фазы расположены как в зернах, так и по границам зерен, при этом сохраняется структура матрицы. Размер зерна имеет весьма существенное влияние на свойства металла – в практике уже давно замечено, что укрупнение зерна большей частью сопровождается понижением механических качеств металла, что находит объяснение в большем или меньшем развитии границ между зернами-кристаллами. Наличие границ зерен в поликристалле приводит к его упрочнению.

При определенном значении напряжения дислокации не могут перейти через границу в другое зерно и начинают тормозиться, а для преодоления границы им необходимо дополнительное напряжение [6, 7].

Следует отметить, что частицы вторичной фазы имеют тенденцию к слипанию или образованию конгломератов. На электронограмме (рис. 3) присутствуют линии как основы – меди, так и линии частиц Al_2O_3 . До отжига оксид находится в аморфном состоянии и некогерентно связан с матричным металлом.

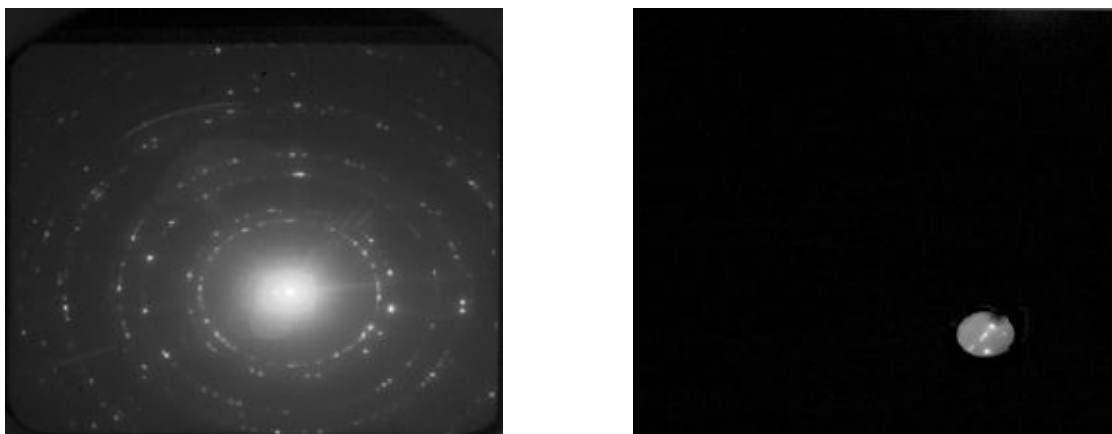


Рис. 3 – Электронограмма фольги $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (2 г/дм^3)

Как известно, кристаллическая решетка меди представляет собой трехмерную периодическую систему узлов с гранецентрическим кубическим строением. Двойные линии на электронограмме отражают ГЦК строение композита, а точечные линии свидетельствуют о наличии поликристаллических зерен меди с частицами фазы Al_2O_3 .

Выводы. Электрохимическим методом получены композиционные компактные мелкозернистые беспористые фольги регулируемой толщины на основе матрицы меди, армированные наноразмерным оксидом алюминия. Показано, что применение метода химического растворения амфотерного оксида алюминия позволяет стабилизировать коллоидный раствор. Синтезированные материалы обладают высокими защитными и физико-механическими свойствами, в частности, существенно возрастает микротвердость и предел текучести покрытий при незначительном снижении пластичности. Экспериментальные данные показали, что включение в состав металла наноразмерного оксида алюминия не приводит к изменению кристаллической решетки меди, тем самым сохраняя свойства медной матрицы.

Список литературы: 1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси; [пер. с японск. А.В. Хачоян]. – [2-е изд.] – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с. 2. Третьяков Ю.Д. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердых нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин,

А.А. Елисеев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 974 – 998. 3. Сехов И.Н. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении / И.Н. Сехов, В.А. Жабреев, В.И. Марголин // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 241 – 255. 4. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731 – 763. 5. Колесов С.Н. Материаловедение и технология конструкционных материалов / С.Н. Колесов, И.С. Колесов. – М.: Высшая школа, 2004. – 518 с. 6. Кнорозов Б.В. Технология металлов и материаловедение / [Б.В. Кнорозов, Л.Ф. Усова, А.В. Третьяков и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 800 с. 7. Солнцев Ю.П. Материаловедение // Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – С.-Пб.: Химиздат, 2004. – 736 с.

References: 1. Kobayasi N. Introduction to nanotechnology / N. Kobayasi; [trans. from Japan A.V. Nachoyan]. – [2-nd ed.] – М.: BINOM. Laboratoriya znanij, 2008. – 134 p. 2. Tretyakov Y.D. Syntes funkcionalnix nanocompositov na osnove tverdix nanoreaktorov / Y.D. Tretyakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev // Uspexi khimii. – 2004. – Vol. 73, № 9. – P. 974 – 998. 3. Sehov I.N. Problemi nanotechnology v sovremenom materialovedenii / I.N. Sehov, V.A. Zhabreev, V.I. Margolin // Physica i khimiya stekla. – 2003. – Vol. 29, № 2. – P. 241 – 255. 4. Tretyakov Y.D. Processi samoorganizatsii v khimii materialov / Y.D. Tretyakov // Uspexi khimii. – 2003. – Vol. 72, № 8. – P. 731 – 763. 5. Kolesov S.N. Materialovedenie i texnologiya konstruksionnsx materialov / S.N. Kolesov, I.S. Kolesov. – М.: Vicshaya shkola, 2004. – 518 p. 6. Knorozov B.V. Technologya metallov i materialovedenie / [B.V. Knorozov, L.F. Usov, A.V. Tretyakov et al.]. – М.: Metallurgiya, 1987. – 800 p. 7. Solntcev Y.P. Materialovedenie / Y.P. Solntcev, E.I. Priakhin. – St. Petersburg.: Himizdat, 2004. – 736 p.

Поступила в редакцию (Received by the editorial board) 21.04.2014

УДК 621.35

Механические свойства электролитических фольг, армированных наноразмерным оксидом / О.А. ОБЧАРЕНКО, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 53 – 58. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Запропоновано метод отримання електролітичних фольг на основі міді, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію. Наведено спосіб диспергування зміцнювальної фази. Показано підвищення фізико-механічних властивостей отриманих фольг від вмісту в електроліті нанорозмірного оксиду алюмінію.

Ключові слова: електролітичні фольги, електроліт, нанорозмірний оксид, дисперсна фаза, гідрозоль оксиду алюмінію.

UDK 621.35

Mechanical properties electrolytic films reinforced by nanosized oxid / O.A. OVCHARENKO, N.D. SAHNENKO, M.V. VED // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Chemistry, chemical technology and ecology). – P. 53 – 58. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The paper proposed the method of obtaining electrolytic films on based of copper reinforced by nanosized of aluminum oxide. Is a way of dispersion hardening phase. Displaying improvement of physico-mechanical properties of the foil produced from the electrolyte content nanosized of aluminum oxide.

Keywords: electrolytic films, electrolyte, nanosized oxide, dispersion phase, alkaline, the hydrosol of alumina oxide.