

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ З ДОБАВКОЮ НАНОСТРУКТУР:  
АКТУАЛЬНІСТЬ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ**

*Вказано на актуальність, перспективи отримання та дослідження композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) з додавкою наноструктур. Проведено аналіз існуючих розробок, поставлено задачі майбутніх розробок та досліджень.*

*Pointed at the actuality, outlook of the obtaining and researching of the composition electro-chemical coverings (ECC) with the nanostructures addition. Analyzed the existing elaborations, formed the tasks of the future elaborations and investigations.*

Металічна гальванізація є одним із багатьох фінішних процесів обробки поверхні, що можуть задовольнити вимоги декоративного та функціонального застосування. Вона збільшує час використання виробу та покращує експлуатаційні характеристики матеріалів та виробів на їх основі в умовах різного оточення. Найбільш функціональними покриттями вважаються залізни, нікелеві, кобальтові, мідні та хромові. Нанесення покриття і процеси підготовки поверхні, як правило, серійні операції, при яких металічні об'єкти занурюються в ванни, що містять різні реактиви, підбираються оптимальні режими електролізу з метою досягнення бажаних властивостей поверхні.

Відомо, що метало-матричні композити – це матеріали, в яких властивості металу змінюють шляхом додавання матеріалу іншого типу (здебільшого кераміки). Покриття, до складу яких входять частинки, рівномірно розподілені в металевій матриці, також можна визначити як композиційні матеріали.

Останнім часом загальну увагу науковців усього світу привертають наноструктури. Оскільки поведінка окремих атомів і електронів наноструктур стає важливою, то на передній план виступають цікаві ефекти, що здатні фундаментально змінити властивості нанорозмірних порошкових матеріалів. Таким чином, присутність таких твердих нанорозмірних частинок в металевій матриці покриттів може значно покращити їх механічні і хімічні властивості, розширюючи можливості для їх застосування [1]. В якості другої твердої фази, як правило, виступають порошки карбідів (SiC, WC), нітридів (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, BN), оксидів (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), алмазу і, навіть, тверді змазки (PTFE, графіт, MoSi<sub>2</sub>). Наприклад, значне покращення в зносостійкості спостерігалось для гальванічних Ni – SiC композиційних покриттів [2]. Враховуючи ці особливості, багато дослідників успішно співсадили тверді частинки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC, WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC, алмаз і т.п.) в ряді металевих матриць, таких як Ni, Cr, Co, Re і т.п [3]. Нещодавно, Chen та інші співсадили також нікелеве композиційне покриття з додаванням вуглецевих нанотрубок в звичайній ванні нікелювання [4]. Для вдосконалення гальванічних нікелевих покриттів та для підвищення їх експлуатаційних характеристик при збереженні їх основних переваг (магнітні властивості, високі адгезія та розсіююча здатність електролізу нікелювання, отримання покриттів на деталях складної конфігурації тощо) в Хмельницькому національному університеті МОН України спільно з Інститутом проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України були розроблені нікелеві покриття з додавкою нанорозмірних порошоків нітриду бора та нітридів кремнію і титану [5, 6]. Однак, відомо, що нанорозмірні порошки є досить складним об'єктом для використання в гальваніці через свою тенденцію до утворення конгломератів. Тому знайти і зрозуміти загальні закономірності електрохімічної поведінки нанорозмірних композиційних покриттів, дослідити їх зносостійкість та порівняти її з поведінкою металу основи є дуже важливою задачею.

Технологія отримання композиційних електролітичних покриттів (КЕП) на основі металів, що містять добавки нанопорошків (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – TiN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) може бути використана для вдосконалення гальванічних покриттів, що дозволить значно підвищити їх експлуатаційні характеристики. Відомі склади КЕП на основі нікелю з додавкою мікропорошків на основі карбідів, боридів, оксидів, нітридів [7]. Недоліком таких КЕП є технологічна складність підтримання рівномірного розподілу дисперсних частинок під час електролізу в об'ємі електролізу. Поверхневий шар КЕП з додавкою мікропорошків, розміром до 50 мкм, нерівномірний через недостатнє зарощування мікродисперсної фази, що потребує додаткової фінішної обробки покриттів. Цікавим є склад для отримання КЕП на основі групи заліза, який містить ультрадисперсний вуглецевий конденсат [8]. Основним недоліком таких запропонованих КЕП є забезпечення високої зносостійкості тільки при температурах до 300-400°C, що пояснюється невисокою термостійкістю включень вуглецевого конденсату, який виконує функцію мастила.

Поставлено задачу отримання зносостійких КЕП за рахунок введення нанопорошків BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – TiN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Оскільки ці порошки різні за складом, то необхідно розробити технологію співсадження нанорозмірних порошоків разом з металом на металічну основу в стандартному електроліті, виявити загальні закономірності в процесі осадження та дослідити вплив таких параметрів, як склад електролізу, катодна густина струму, температура електролізу, що контролюють електроосадження.

КЕП, з додавками нанопорошків, мають рівномірний розподіл включень нанопорошків в електроліті,

що забезпечує підвищення експлуатаційних характеристик покриттів. В цьому випадку поверхневий шар осаджених КЕП з добавками нанопорошків рівномірний та однорідний, що не потребує фінішної обробки. Таким чином, дослідження факторів, що впливають на рівномірність розподілу нанодисперсних частинок в електролітах різного складу дозволяє отримати покриття необхідної морфології, структури та фазового складу, зрозуміти вплив нанодисперсності порошків на механізм осадження металу певного електроліту, на морфологію, структуру та фазовий склад отриманих покриттів. Результати вивчення морфології, структури та фазового складу отриманих покриттів за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії (SEM), аналізатора розсіюваної енергії (EDS), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та за допомогою рентгенівської дифракції приведуть до можливості контролювати процеси, що проходять в електроліті, на нанорівні і допоможуть отримати покриття спеціального призначення.

Введення в металеву матрицю КЕП нанорозмірних порошків та їх композицій вигідно відрізняють їх від аналогів, тому що наявність нанорозмірних включень підвищує їх мікротвердість. Наприклад, для КЕП, які були розроблені нами, з добавкою нанопорошку BN, мікротвердість збільшується до 4550-5550 МПа, для КЕП з добавкою суміші нанопорошків  $TiN+Si_3N_4+Y_2O_3$  – до 5550-6500 МПа [5]. Наявність в КЕП нанорозмірних порошків та їх композицій забезпечує їх високу зносостійкість як в умовах змащування, так і при терті без мастила при температурах до 800°C. Лінійний знос при навантаженні  $P=0,6$  МПа, в умовах змащування, для КЕП з добавкою нанопорошку BN складає 9-10 мкм/км, для КЕП з добавкою суміші нанопорошків  $TiN+Si_3N_4+Y_2O_3$  – 7-12 мкм/км. Оскільки КЕП з добавками мікропорошкового нітриду бору мають самомастильні властивості, то і КЕП з добавкою нанорозмірного нітриду бору також відрізняються значною зносостійкістю. Проведені дослідження свідчать про те, що при збільшенні шляху тертя для зразків КЕП з добавкою нанопорошку нітриду бора лінійний знос практично не збільшується [5].

Вивчення змін морфології та фазового складу при деградації КЕП, при терті з різними матеріалами дасть можливість зрозуміти їх механізм взаємодії при зношуванні. Для визначення найбільш оптимальної області застосування отриманих покриттів необхідне також вивчення зносостійкості отриманих композиційних покриттів з добавкою наноструктур при терті з різними матеріалами.

Розроблені нами КЕП на відміну від аналогів забезпечують високу зносостійкість без подальшої термічної обробки. Однак, відпал в різних середовищах (вакуум, азот, водень, аргон) може вплинути не тільки на стан покриття та його адгезійні властивості, але й змінити фазовий склад введених нанопорошків та спровокувати взаємодію складових компонентів покриття, тому термообробка також може покращити властивості покриттів.

Виходячи з вище сказаного, очевидно є актуальність дослідницької діяльності у сфері створення композиційних покриттів з використанням нанорозмірних порошків та їх композицій (BN,  $Si_3N_4$ , TiN,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ -TiN,  $Y_2O_3$ - $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $Si_3N_4$ ) в якості добавки. Для розв'язання цієї задачі необхідно:

1) Успішно співосадити нанорозмірні порошки разом з металом на металічну підложку в стандартному електроліті, та дослідити параметри які контролюють електроосадження;

2) Дослідити вплив нанорозмірних порошків на механізм осадження металу з електроліту, на морфологію, структуру та фазовий склад отриманих покриттів;

3) Вивчити морфологію, структуру та фазовий склад отриманих покриттів за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії (SEM), аналізатора розсіюваної енергії (EDS), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та за допомогою рентгенівської дифракції.

4) Дослідити зносостійкість отриманих композиційних покриттів при терті з різними матеріалами. Отримана зносостійкість композиційних покриттів з добавкою наноструктур буде порівнюватись з зносостійкістю чистого металевого покриття. Механічна взаємодія, коли контртіло ковзає по пасивному металу може псувати частину зовнішнього шару, тому є сенс досліджувати зміну його морфології та фазового складу при деградації.

5) Вивчити вплив відпалу в різних середовищах (вакуум, азот, водень, аргон) на зносостійкість наноструктурних композиційних покриттів при взаємодії з різними металами.

### **Очікувані результати:**

- Внесок у розв'язання суспільних, економічних, технологічних задач:

Якість життя на Землі в значній мірі залежить від зменшення забруднення навколишнього середовища. Як мінімум, кожен рік 1.8 мільйонів тонн органічних мастил, які містять певні добавки (хлор, сполуки Zn і т. д.), розчиняються в навколишньому середовищі тільки однієї Європи. КЕП з добавкою наноструктур можуть частково їх замінити шляхом покращення якості виробів, збільшення тривалості їх роботи і, цим самим, забезпечити зменшення забруднення навколишнього середовища та збільшити зайнятість населення, та частини ринку, що використовує відновлювану сільськогосподарську техніку, створити всередині країни нові технології захисту матеріалів в таких галузях як машино- і кораблебудування, текстильна та харчова промисловість.

- Наведемо приклади можливого використання КЕП з добавкою наноструктур:

1. Двигун і привід в комбінації з відповідними покриттями можуть забезпечити таку ж саму функціональну поведінку, як і при використанні мінеральних мастил, що в свою чергу, може мінімізувати викиди в оточуюче середовище та зменшити споживання пального.

2. Тверді, надійні і стійкі композиційні покриття могли би використовуватись також в допоміжних

галузях індустрії елементів з'єднання (пластикові і скляні шаблони, підшипники, приводи, прес-форми)

3. Покриття деталей машин текстильної промисловості – це комерційно загальноприйнята практика, особливо, коли мова йде про прядильні операції, а використання зносостійких твердих частинок в композиційних покриттях значно збільшить тривалість використання окремих деталей машин.

### Література

1. Ghorbani M., Mazaheri M., Khangholi K., Kharazi Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties, Surf. Coat. Technol. 148 (2001) 71.

2. Hou K.H., Ger M.D., Wang L. M., Ke S.T. The wear behavior of electro-codeposited Ni– SiC composites, Wear 253 (9– 10) (2002) 994.

3. Narayan R., Narayana B.H., Electrodeposited composite metal coatings, J. Electrochem. Soc. 128 (8) (1981) 1704.

4. Chen X.H., Cheng F.Q., Zhao S.L., Li D.Y. Electrodeposited nickel composite containing carbon nanotubes, Surf. Coat. Technol. 155 (2002) 247.

5. Пат. України на корисну модель № 29705. Склад для отримання композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю з добавками нанорозмірних нітридів. / Покришко Г.А., Дробот О.С., Підгайчук С.Я., Яворська Н.М., Сартинська Л.Л. Заявка на патент від 17.09.07. Позитивне рішення № 200710329. 26.11.07. Бюлетень № 2 від 25.01.08.

6. Композиционные электрохимические никелевые покрытия на основе наноразмерного нитрида бора / Сартинская Л. Л., Покришко А. А., Заварач Е. М., Урубков И. В., Тимофеева И. И., Рудь Б. М // Сб. статей «Современные проблемы физического материаловедения» Киев, ИПМ НАН Украины. 2007.

7. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977, 272 с.

8. Пат. України № 128332 С25 D 15/00. Склад для отримання композиційних електролітичних покриттів на основі металів групи заліза / Гуслієнко Ю.О., Лучка М.В., Савакін Г.І., Бурда М.Й. Позитивне рішення від 28.02.97р. Бюлетень N1.

Надійшла 23.12.2008 р.