

УДК 621.357.7

**А. С. ЛОГВИНОВИЧ, Т. В. СВИРИДОВА,
Т. М. ЯКИМЕНКО, Д. В. СВИРИДОВ**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ – НОСИТЕЛЕЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Продemonстрирована возможность электрохимического синтеза металл-матричных композитов на основе гальванического никеля, объемно допированного дисперсным триоксидом молибдена, способным обеспечить дозированное выделение инкорпорированных антикоррозионных агентов. Полученные композитные покрытия обеспечивают повышение коррозионной устойчивости матричного металла до 5 раз при одновременном увеличении его износостойкости до 8 раз вследствие подавления трибокоррозии.

The possibility of electrochemical synthesis of metal-matrix composite comprising galvanic nickel doped by dispersed molybdenum trioxide capable to play the role of dispenser of encapsulated corrosion inhibitors has been demonstrated. Thus obtained composite coatings ensure 5-fold raise of corrosion resistance and 8-fold increase of wear resistance due to suppression of tribocorrosion.

Ключевые слова: металл-матричные композиты; триоксид молибдена; электрохимический синтез; бензотриазол; коррозионная устойчивость.

Keywords: metal-matrix composites; molybdenum trioxide; electrochemical synthesis; benzotriazole; corrosion resistance.

Повышенный интерес к металл-матричным композитам, отмечающийся в последние годы, связан прежде всего с перспективами получения конструкционных материалов с улучшенными прочностными свойствами, которые, как правило, сочетаются с повышенной устойчивостью в агрессивных средах. Материалы такого рода, представляющие собой электрохимически осажденную металлическую матрицу с инкорпорированными частицами различной природы, позволяют совместить механические свойства неметаллической составляющей с пластичностью металла-носителя [1–3].

Несмотря на значительный объем экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени при разработке новых типов металл-матричных композитов, процессы, сопровождающие их синтез, до сих пор остаются малоизученной областью электрохимии, а практическое применение

композиционных материалов, не глядя на большие потенциальные возможности, довольно ограничено. Данное обстоятельство связано как со сложностью использования растворов-суспензий, применяемых для электрохимического осаждения композитов, так и с трудностью разработки экономичного и нетрудоемкого синтеза дисперсных фаз с заданными размерными и морфологическими характеристиками, способными обеспечить эффективное модифицирование электрохимически осажденного металла.

В качестве фаз внедрения для получения композитов особый интерес представляют соединения переходных металлов, среди которых имеются слоистые и каналные модификации, способные придать композитной пленке необычные свойства. Результаты выполненных ранее экспериментов [3] показывают, что инкорпорирование в никель высокодисперсного триоксида молибдена позволяет получать материал, обладающий качественно новыми физико-химическими свойствами (в первую очередь, износостойкостью) по сравнению с пленками индивидуального никеля и сплавами на его основе. Дополнительные возможности по целенаправленному дизайну композиционного материала открываются при интеркалировании в межслоевое пространство частиц дисперсной фазы молекул веществ, способных дополнительно модифицировать свойства будущего композита. Среди таковых могут быть вещества, способные выступать в роли индикаторов различного рода поверхностных процессов, противостоять коррозии композиционного материала, а также повышать его устойчивость по отношению к окислительному изнашиванию.

Целенаправленное регулирование условий и стадийности сольвотермического синтеза оксидов переходных металлов (в том числе и слоистого триоксида молибдена) открывает дополнительные возможности их получения в виде зольей или суспензий с четко заданными структурными и размерно-морфологическими характеристиками [4].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности создания дисперсных оксидных структур интеркаляционного типа «триоксид молибдена — антикоррозионный агент», исследование возможности соосаждения полученных интеркалятов с гальваническим никелем и изучение защитно-коррозионных свойств получаемых при этом наноструктурированных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При осаждении композитных пленок в качестве подложки в зависимости от цели эксперимента использовали фольгированный медью стеклотекстолит и медную фольгу. Металл-матричные композиты осаждали на поверхность медной фольги при комнатной температуре из суспензий триоксида молибдена в стандартном сульфатном электролите никелирования следующего состава (г/дм³): NiSO₄ — 200, NiCl₂ — 50, H₃BO₃ — 35 при pH 4,5–5,5.

Композитные пленки типа «никель — триоксид молибдена» получали в электролитической ячейке при фиксированном напряжении $U = 5$ В. Плотность катодного тока составляла 2 А/дм^2 . Роль анода выполнял никелевый электрод. Толщина пленки композита составляла 20 мкм .

В качестве фазы внедрения при формировании металл-матричных композитов использовали дисперсный триоксид молибдена, синтезированный по сольвотермической технологии из водных растворов молибденовой кислоты, которые получали из растворов молибдата натрия по ионообменной методике с использованием сильнокислотного катионита КУ-2 в Н-форме [3]. Свежеполученную дисперсную оксид-молибденовую фазу после высушивания помещали в спиртовой раствор бензотриазола (содержание последнего в растворе составляло $0,1 \%$) и выдерживали в течение $1\text{--}3$ сут. Бензотриазол был выбран в качестве интеркалируемого вещества, поскольку является эффективным ингибитором коррозии металлического никеля [5].

Коррозионную устойчивость электрохимически сформированных композитных пленок оценивали по результатам ускоренных коррозионных испытаний, проводившихся в среде $0,5 \text{ М}$ раствора H_2SO_4 при температуре 70°C . Показателем коррозионной стабильности служила потеря массы образца (мг) за фиксированный промежуток времени.

Износостойкость композитных пленок оценивали по потере массы образца в условиях сухого трения при нагрузке $1,1 \text{ кг/см}^2$ в течение 2 ч (площадь дорожки трения — $1,8 \text{ см}^2$) и сравнивали с соответствующим показателем для никелевого покрытия, осажденного с использованием стандартного сульфатного электролита никелирования.

Исследование морфологии поверхности пленок композита проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420, а также методом атомно-силовой микроскопии (микроскоп NT-206). Начальные стадии осаждения композита Ni-MoO_3 были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп LEO 906E) методом прямого препарирования.

Рентгенографическое исследование (дифрактометр HZG-4A Carl Ceiss, Jena) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0,1540562 \text{ нм}$) и Co K_α -излучения ($\lambda = 0,1788965 \text{ нм}$) применяли для изучения фазового состава получаемого в процессе сольвотермического синтеза триоксида молибдена, а также электрохимически синтезируемых композитных пленок.

Исследования электрохимических процессов, протекающих в растворах электролитов никелирования, а также в суспензиях, используемых для осаждения композитных пленок, были выполнены с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 101. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный и платиновый электроды соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронно-микроскопического (ЭМ) исследования частицы оксида молибдена, используемого в рамках настоящего исследования в качестве фазы внедрения, характеризовались призматической формой и имели размеры 3–10 мкм (рис. 1, *а*). При этом оксид-молибденовая фаза представляла собой смесь гексагонального триоксида молибдена (MoO_3) и его моноклинного дигидрата ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которые характеризуются выражено слоистым строением (рис. 1, *б*).

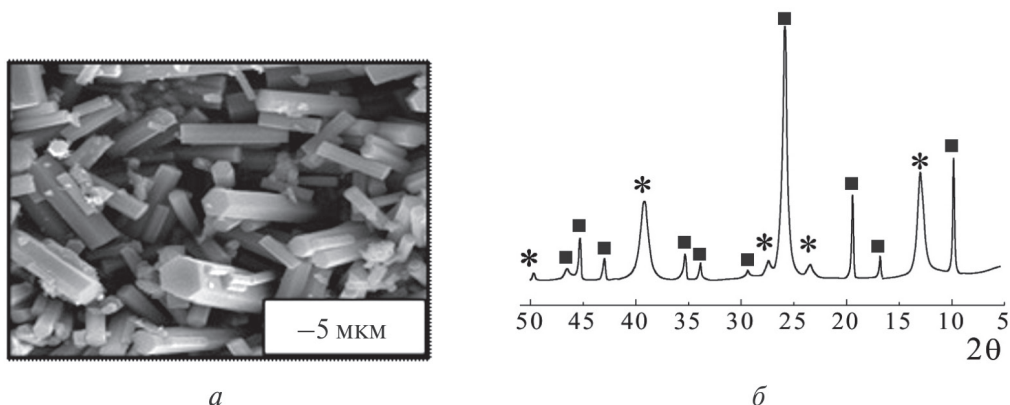


Рис. 1. ЭМ изображение (сканирующая электронная микроскопия) и рентгеновская дифрактограмма триоксид-молибденовой фазы, полученной методом сольвотермического синтеза: * — моноклинный $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■ — гексагональный MoO_3

Выполненное ЭМ исследование свидетельствует о том, что осаждение оксид-молибденовых частиц начинается уже на первых этапах формирования композитного покрытия. Из рис. 2 следует, что уже на пятой секунде электрохимического процесса поверхность катода покрыта как зародышами никелевой фазы, размер которых составляет 4–20 нм, так и частицами оксид-молибденовой фазы.

По данным электрохимических исследований [4] для оксид-молибденовой фазы, получаемой сольвотермическим методом, характерна высокая редокс-активность, связанная с протеканием обратимого перехода $\text{Mo(VI)} \leftrightarrow \text{Mo(V)}$. Последнее обстоятельство в существенной мере облегчает электрохимическое инкорпорирование оксид-молибденовой фазы в растущие никелевые пленки. Фаза оксида молибдена катализирует осаждение металла, о чем свидетельствует сдвиг вольтамперометрической кривой осаждения никеля в присутствии этого оксида в область менее катодных потенциалов (рис. 3).

Благодаря наличию у высокодисперсного триоксида молибдена редокс-активности открывается возможность роста гальванического осадка не

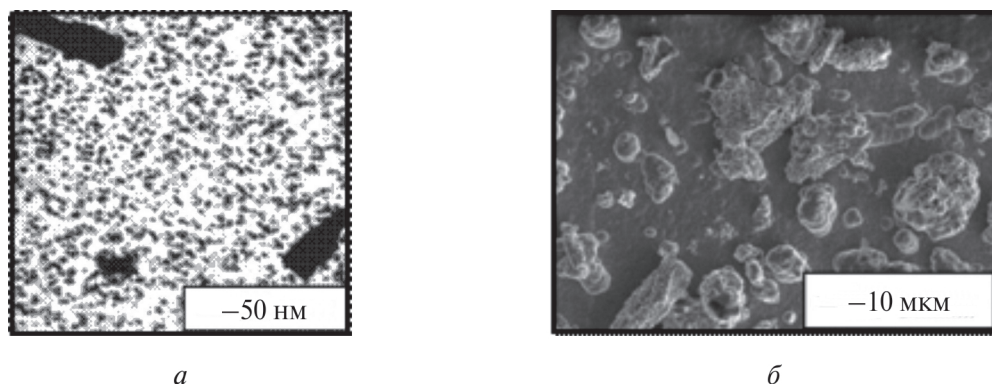


Рис. 2. ЭМ изображения (просвечивающая (а) и сканирующая (б) электронная микроскопия) поверхности композитных пленок Ni–MoO₃ на начальных (5 с) – (а) и конечных стадиях электрохимического осаждения (1 ч) – (б)

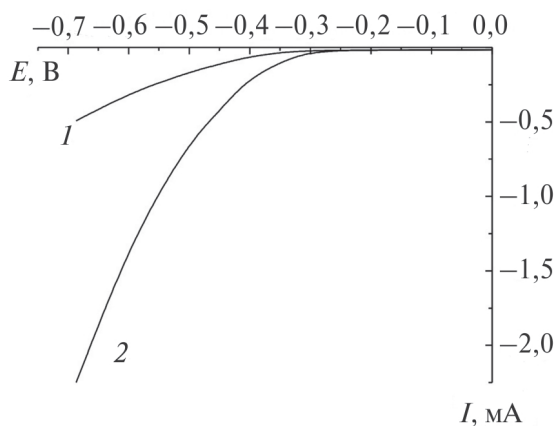


Рис. 3. Вольтамперные кривые, отражающие поведение никелевого электрода в сульфатном электролите: не содержащем дисперсной фазы (1); содержащем микрочастицы MoO₃ (2)

только на открытых участках катода, но и непосредственно на поверхности оксидных частиц и их быстрого капсулирования матричным металлом. Как результат, получаемое композитное покрытие характеризуется неоднородной морфологией поверхности и высоким уровнем шероховатости. Так, средняя высота отклонения профиля поверхности составляет 825 нм (рис. 4). В то же время согласно результатам рентгенографического исследования электрохимически получаемые металл-матричные композиты характеризуются размером областей когерентного рассеяния 10–30 нм (оценка получена из уширения рефлексов).

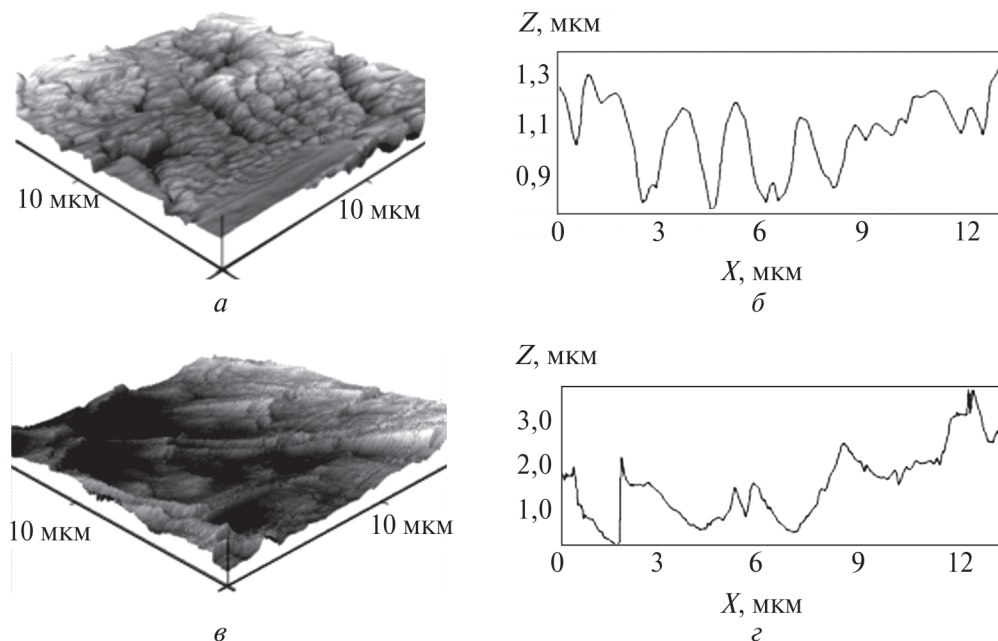


Рис. 4. 3D-изображения (а, в) и профили поверхности (б, г), полученные методом атомно-силовой микроскопии: индивидуальный никель (а, б) и композитные пленки Ni–MoO₃ (в, г)

Исследование коррозионно-защитных свойств композитных покрытий «никель — триоксид молибдена» показало, что инкорпорирование дисперсного MoO₃ в никелевую матрицу до 1,5 раза повышает коррозионную устойчивость последней в агрессивной среде кислотного типа и до 7 раз увеличивает износостойкость никелевой матрицы в условиях сухого трения (рис. 5).

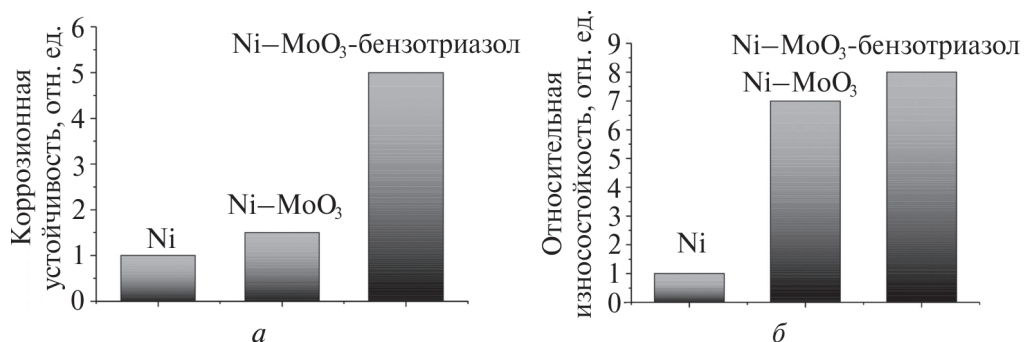


Рис. 5. Относительная коррозионная стабильность (а) и относительная износостойкость (б) индивидуального никеля; никеля, допированного оксид-молибденовой фазой, и никеля, соосажденного с оксид-молибденовой фазой с интеркалированным бензотриазолом

Дополнительно увеличить коррозионную устойчивость (до 5 раз) при одновременном увеличении износостойкости (до 8 раз) удастся путем внедрения антикоррозионного агента (бензотриазола) в межслоевое пространство частиц триоксида молибдена, что можно объяснить подавлением эффектов трибокоррозии [6]. Это открывает возможность получения многофункциональных металл-матричных композитов, которые сочетают высокую износостойкость с возможностью активной коррозионной защиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве фаз внедрения слоистых оксидов, содержащих в межслоевом пространстве ингибиторы коррозии, позволяет получать металл-матричные композиты, характеризующиеся высокой устойчивостью по отношению к химической и трибокоррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Landolt D.* Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. S9–S20.
2. *Musiani M.* Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science // *Electrochem. Acta.* 2000. Vol. 45. P. 3397–3402.
3. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // *M. Ortiz, T. Herrera (eds.), Molybdenum: Characteristics, Production and Applications, Nova Sci. Publishers, N. Y., 2012. P. 3799–3803.*
4. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Electrochemical synthesis of Ni–MoO₃ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite // *J. Solid-State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 3799–3803.
5. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. М. : Химия, 1977.
6. *Логвинович А. С., Свиридова Т. В.* Синтез металл-матричных композитов с оксидными наполнителями контейнерного типа // XVII Респ. науч.-метод. конф. молодых ученых : сб. материалов. Брест, 2015. С. 109–111.

Поступила в редакцию 06.03.2016