

Е. В. СКОРЬ, Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Ni-V₂O₅ И
Ni-V₂O₅/MoO₃ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ**

ВВЕДЕНИЕ

Гальваническое осаждение композитов из суспензионных электролитов является высокотехнологичным способом получения функциональных покрытий в виде пленок матричного металла с инкорпорированными частицами оксидов (Al₂O₃ [1], ZrO₂ [2], MoO₃ [3, 4], др.), карбидов (SiC, WC [5]), нитридов (BN [6]), а также детонационных наноалмазов и слоистых соединений (MoS₂, WS₂, графит [7]). Покрытиям такого рода присущи высокая износостойкость, микротвердость, а в отдельных случаях – самосмазывающие свойства [3, 4, 7]. При этом высокие физико-механические характеристики, демонстрируемые указанными композиционными покрытиями, обусловлены не только индивидуальными свойствами фаз внедрения, но также эффектами дисперсионного упрочнения металлической матрицы, что позволяет рассматривать инкорпорирование инертных частиц в гальваническое покрытие как эффективное средство управления структурно-морфологическими характеристиками металлического осадка. Переход к композитам сопровождается не только улучшением триботехнических свойств гальванических покрытий, но в ряде случаев приводит к радикальному улучшению их защитно-коррозионных характеристик [8, 9]. В большинстве случаев указанные эффекты обусловлены обратным влиянием дисперсной фазы на структуру металлической матрицы, обеспечивающим уменьшение размеров металлических кристаллитов и (или) текстурирование поверхности композита, что предупреждает точечную коррозию либо блокирует диффузию ионов металла через межкристаллитные границы, снижая тем самым эффективность окисления металла-носителя.

Цель настоящей работы состояла в исследовании коррозионных свойств металл-оксидных композитов на основе V₂O₅, в том числе с использованием метода картирования коррозионного тока, что позволяет установить роль точечной коррозии. Использование оксида ванадия в качестве фазы внедрения является малоизученным и при

этом открывает широкие возможности для получения композиционных материалов вследствие характерной для него редокс-активности (такой же, как и в случае исследованных ранее в качестве фаз внедрения оксидов молибдена и вольфрама [3, 4]). Наличие этой активности обеспечивает эффективное внедрение оксидных частиц в растущий гальванический осадок и быстрое их зарастание матричным металлом. Отличительной особенностью оксида ванадия является присущая ему способность к образованию дисперсных фаз с различной морфологией: нано- и микрокристаллов различного габитуса, усов, др. Дополнительные возможности по управлению свойствами электроосажденных композитов открываются за счет целенаправленного создания гетерогенных частиц, являющихся комбинацией оксида ванадия с другими оксидами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные металл-оксидные покрытия наносились на фольгированный медью стеклотекстолит из следующего суспензионного электролита осаждения (г/дм³): NiSO₄ – 200, NiCl₂ – 50, H₃BO₃ – 35, содержание дисперсной фазы в электролите-суспензии – 0,5 г/дм³; рН 4,5–5,5; плотность катодного тока – 2 А/дм²; перемешивание отсутствовало. Полученные покрытия имели толщину 20 мкм. Использованный в качестве дисперсной фазы оксид ванадия был синтезирован следующим образом: полученный методом ионного обмена 0,5 М раствор ванадиевой кислоты выдерживали в течение недели в темноте для завершения поликонденсационных процессов, а затем, после ультразвукового суспендирования и разбавления 1 : 5, подвергали термообработке при температуре кипения в течение 4 ч при интенсивном перемешивании в условиях поддержания неизменным реакционного объема.

Осаждение на поверхность частиц V₂O₅ оболочек из MoO₃ выполняли из 0,2 М раствора молибденовой кислоты (также полученной методом ионного обмена) при 50 °С в условиях интенсивного перемешивания в течение 30–120 минут.

Концентрацию инкорпорированной оксидной фазы в пленке композита определяли эмиссионным методом с использованием спектрометра Spectroflame ICP. Размерно-морфологические характеристики использованных оксидных дисперсий, а также микрорельеф поверхности электрохимически сформированных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Коррозионную устойчивость электрохимически осажденных покрытий оценивали по результатам ускоренных коррозионных испытаний в среде 0,5 М раствора H_2SO_4 при температуре 50–70 °С. Показателем коррозионной стабильности служила потеря массы образца (мг) за фиксированный промежуток времени. Ускоренные коррозионные исследования были дополнены прямыми коррозионными измерениями, выполненными с помощью метода сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) на установке фирмы Applicable Electronics (США). Метод СВЭ позволяет получать карту распределения плотности токов в электролите вблизи поверхности изучаемого образца в процессе коррозии последнего. При измерении электрод вибрирует, что позволяет определить изменение потенциала и рассчитать из iR -падения величину локального тока. Результаты картирования плотности тока представляются в 3D формате с положительной и отрицательной компонентами по оси z , что соответствует анодной и катодной коррозии.

Измерения методом СВЭ выполняли при потенциале разомкнутой цепи. Зондовый электрод (черненная платина) имел диаметр 20 мкм, амплитуда колебаний составляла 60 мкм при частоте 655 Гц. Участок сканирования составлял $4,5 \times 4,5 \text{ мм}^2$ при шаге сканирования 150 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поликонденсационный метод получения дисперсных частиц V_2O_5 , включающий в качестве составного элемента стадию термостимулируемого диспергирования оксидной фазы, позволяет получать частицы с высоким уровнем монодисперсности и средним размером 0,07 мкм (рис. 1).

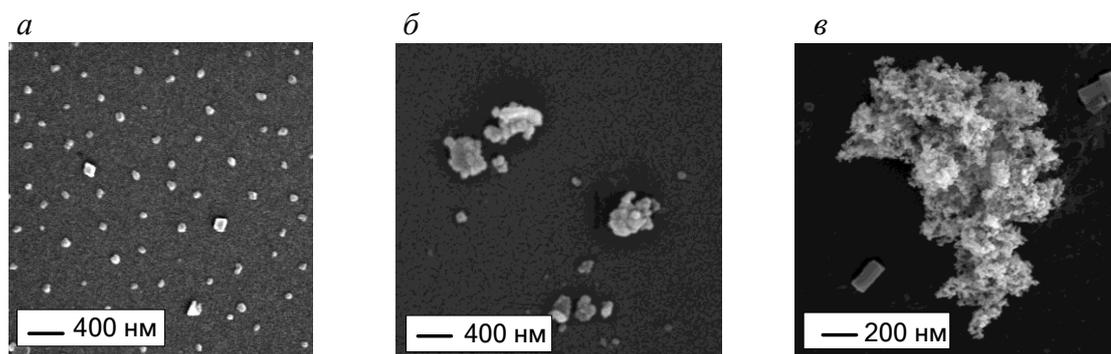


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц V_2O_5 (а) и V_2O_5/MoO_3 (б, в); время осаждения MoO_3 -оболочки – 30 мин (б), 1 ч (в).

Указанные частицы образуют высокоустойчивые суспензии в электролите осаждения и, вследствие присущей оксиду ванадия соб-

ственной редокс-активности, эффективно внедряются в растущее никелевое покрытие. В результате даже при относительно небольшом содержании оксида в суспензионном электролите ($0,5 \text{ г/дм}^3$) обеспечивается высокая концентрация оксида ванадия в гальваническом покрытии (~11–15 масс.%). Внедрение частиц в гальванический осадок и их зарастание металлической фазой существенным образом сказывается на морфологии поверхности пленки, обеспечивая формирование зерен и их агрегатов размером 1–2 мкм (в то время, как на поверхности индивидуального никелевого осадка различимы морфологические элементы размером 0,5–1 мкм – рис. 2), однако не оказывает диспергирующего влияния на электрокристаллизующийся никель. По данным рентгенофазового анализа средние размеры области когерентного рассеяния при переходе от гальванического никеля к композиту остаются неизменным и составляют ~40 нм.

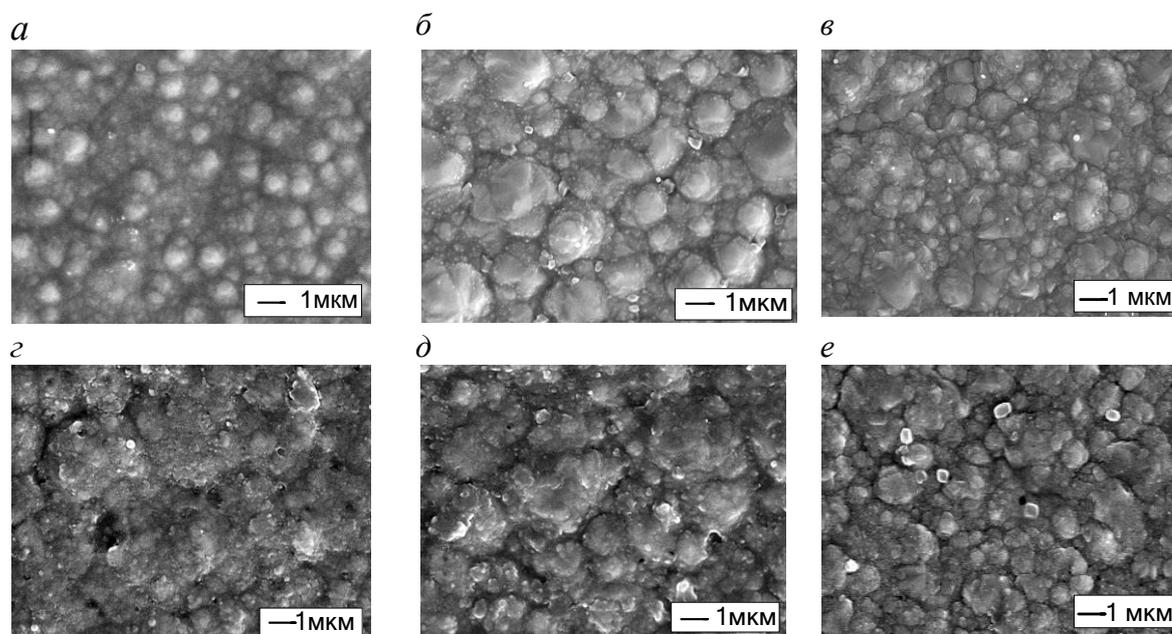


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности никеля (а, г), композитов Ni–V₂O₅ (б, д) и Ni–V₂O₅/MoO₃ (в, е) до (а–в) и после выдерживания в 0,5 М растворе H₂SO₄ течение 60 мин (г–е)

Результаты ускоренных коррозионных испытаний (рис. 3) свидетельствуют о существенно меньшей устойчивости к коррозии композита Ni–V₂O₅ по сравнению с гальваническим никелем, что находится в хорошем соответствии с имеющимися в литературе данными о низкой коррозионной стабильности указанного композита в агрессивных средах, в частности – в хлорид-содержащих растворах [10]. При этом карты распределения коррозионного тока свидетельствуют

о том, что коррозия в случае композита протекает равномерно по всей поверхности образца и, таким образом, морфологические элементы, формирующиеся на его поверхности в результате соосаждения металла с дисперсией оксида, не выступают в качестве центров развития коррозии. Можно предположить, что основной причиной снижения коррозионной стойкости в случае композиционных покрытий является их меньшая компактность по сравнению с пленками гальванического никеля, и, следовательно, возможность распространения коррозионных процессов по участкам срастания зерен матричного металла.

Ранее было показано [3], что композиты, полученные за счет электрохимического соосаждения никеля с оксидом молибдена, также обладающего редокс-активностью, стимулирующей осаждение матричного металла, характеризуются повышенной коррозионной стабильностью, превышающей стабильность гальванического никеля в 2 и более раз. Внедрение оксидных частиц при этом не сказывается на размере кристаллитов матричного металла, и это позволяет предположить, что основным фактором, влияющим на защитно-коррозионные свойства композита, является пассивирующее действие молибдат-ионов, генерируемых частицами триоксида молибдена в агрессивной среде, которые способны выступать в качестве эффективных ингибиторов коррозии никеля [11]. Данный факт, в свою очередь, позволяет предположить, что за счет осаждения на поверхность частиц V_2O_5 оболочки триоксида молибдена, играющего роль источника молибдат-ионов, удастся обеспечить высокий уровень защиты от коррозии матричного металла при сохранении возможности редокс-медиированного восстановления ионов Ni^{2+} на стадии электрохимического соосаждения никеля и оксидной фазы.

Очевидно, что формирование компактных оксид-молибденовых оболочек на поверхности внесенных оксид-ванадиевых ядер может быть достигнуто только при условии наличия в растворе молибденовой кислоты метастабильного пересыщения, исключаящего, однако, зародышеобразование в объеме раствора. Выполненные исследования показали, что указанные условия достигаются при использовании относительно низких концентраций раствора молибденовой кислоты (0,2 М) и при температуре меньше температуры кипения раствора. В отсутствие в системе гетерогенных центров кристаллизации в 0,2 М растворе молибденовой кислоты при 50 °С в течение длительного времени (5 ч и более) не наблюдается образование оксидной фазы. В то же время, по результатам электронно-

микроскопического исследования, в таком растворе уже через 30 мин на поверхности оксид-ванадиевых частиц возникают зародыши фазы MoO_3 с последующим смыканием граней растущих частиц и образованием плотно упакованной триоксид-молибденовой оболочки (рис. 1, б).

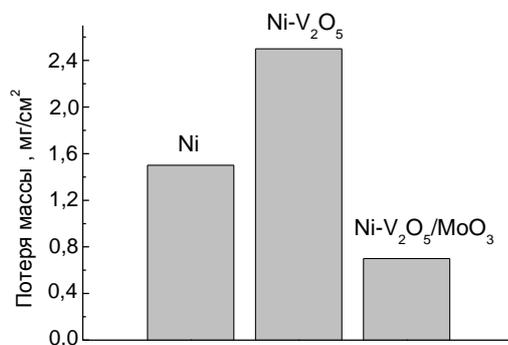


Рис. 3. Относительная коррозионная устойчивость гальванического никелевого покрытия и композитов $\text{Ni-V}_2\text{O}_5$ и $\text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ (по результатам ускоренных коррозионных испытаний)

Увеличение времени осаждения оболочки до 1 ч приводит к резкому увеличению размеров оксидных частиц вследствие разрастания триоксид-молибденовой оболочки, ведущего к появлению разветвленных дендритоподобных образований (рис. 1, в). Указанные образования характеризуются низкой компактностью и демонстрируют малую устойчивость на стадиях сушки и диспергирования в электролите никелирования. Увеличение концентрации раствора молибденовой кислоты (до 0,5 М), а также времени формирования триоксид-молибденовых оболочек (до 2 ч) приводит к формированию индивидуального триоксида молибдена в объеме раствора: по данным электронной микроскопии, наряду с частицами типа «ядро-оболочка» наблюдается формирование большого числа индивидуальных и объединенных в агрегаты кристаллитов, с характерным для триоксида молибдена пирамидальным габитусом.

Выполненное электронно-микроскопическое исследование показало, что инкорпорирование в электрохимически сформированное никелевое покрытие частиц $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ не сказывается кардинальным образом на морфологии металлической матрицы. Как и в случае индивидуального никеля, на поверхности композита $\text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ наблюдается формирование округлых морфологических элементов, образующихся, по-видимому, в результате процессов, вторичных зародышеобразованию, причем размер этих элементов колеблется в пределах 0,5–1 мкм. По данным ускоренных коррозионных испыта-

ний (рис. 3), использование в качестве фазы внедрения частиц V_2O_5/MoO_3 (рис. 1, б) приводит к увеличению коррозионной стабильности покрытия в 2,0–2,5 и более раз по сравнению с композитом $Ni-V_2O_5$. В итоге покрытие $Ni-V_2O_5/MoO_3$ характеризуется в 1,5–1,7 раз более высокими защитными свойствами, чем гальванический никель.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний находятся в хорошем соответствии с данными, полученными с помощью электронно-микроскопического исследования. На поверхности композита $Ni-V_2O_5$ имеются протяженные участки, локализованные в местах срастания зерен, их агрегатов и вторичных зародышей, подверженные коррозионной деструкции, что при увеличении времени выдерживания в агрессивной среде приводит к растравливанию исходных морфологических элементов, увеличению дефектности и повышению пористости композита (рис. 2, б, д). Схожая картина, хотя и в несколько меньшей степени, наблюдается и в случае коррозии индивидуального никелевого покрытия (рис. 2, а, г). В то же время, отличительной особенностью композитного покрытия $Ni-V_2O_5/MoO_3$ является то, что при его выдерживании в контакте с агрессивной средой на его поверхности наблюдается островковая локализация коррозионных процессов с сохранением всех морфологических особенностей исходной поверхности.

О высоких защитно-коррозионных свойствах покрытия $Ni-V_2O_5/MoO_3$ свидетельствуют также низкие значения коррозионных токов, регистрируемых методом СВА после длительного выдерживания образца в хлоридном растворе. При этом отличительной особенностью композита $Ni-V_2O_5/MoO_3$ являются отрицательные значения тока, регистрируемые в контакте с коррозионным раствором в начальный момент времени (рис. 4), которые можно объяснить тем обстоятельством, что в составе продуктов восстановления молекулярного кислорода с участием полиоксометаллатов значительная доля принадлежит пероксиду водорода [12]. В условиях, когда коррозионный процесс подавлен и его анодная стадия представляет собой медленное накопление нерастворимых форм $Ni(II)$ на никелевой поверхности, электродный отклик, регистрируемый вибрирующим зондовым электродом, будет обусловлен разрядом пероксида водорода, образующегося в ходе сопряженного восстановления молекулярного кислорода.

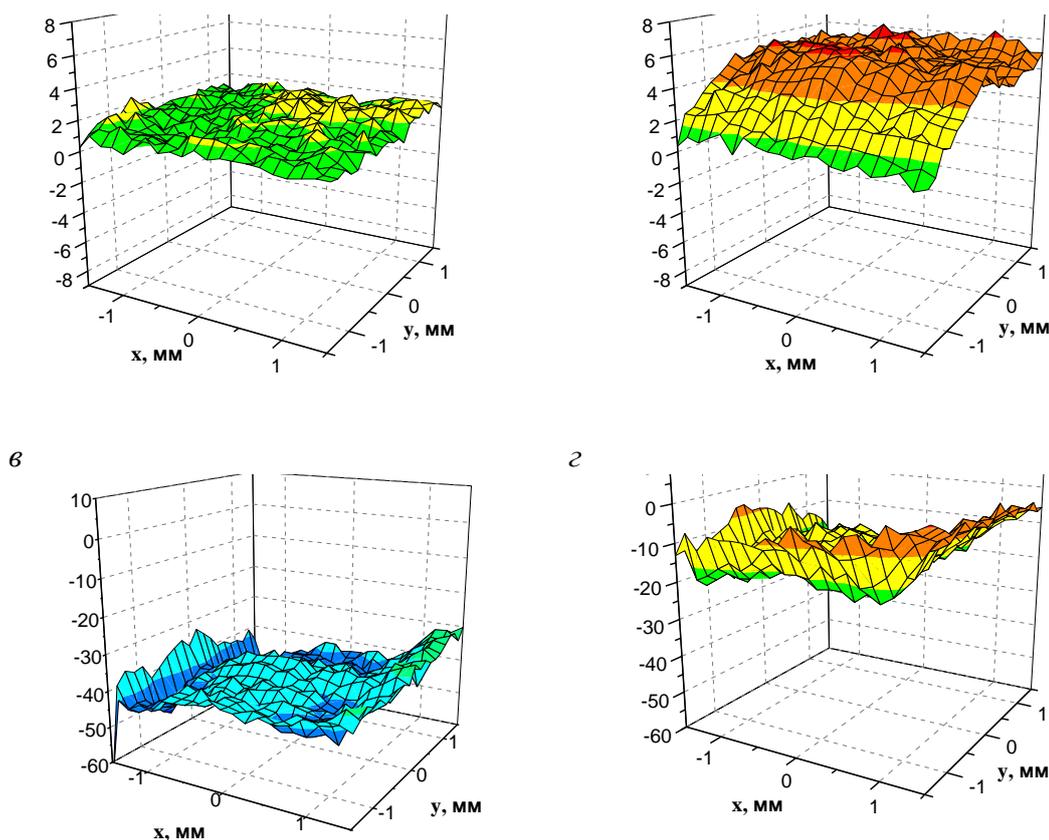


Рис. 4. Карты распределения коррозионного тока для поверхности гальванического никеля (а, б) и композитов Ni–V₂O₅/MoO₃ (в, г) в контакте с 0,1 М раствором NaCl (рН 3). а, в – в начальный момент времени, б, г – через 8 ч

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование свидетельствует о том, что переход к наногетерогенным фазам внедрения оксид ванадия–оксид молибдена, построенным по схеме «ядро–оболочка», позволяет обеспечить высокую коррозионную стабильность металл-оксидного покрытия Ni–V₂O₅/MoO₃ (снижение скорости коррозии в ~2 раза по сравнению с гальваническим никелем) при сохранении высоких физико-механических характеристик покрытия, определяющихся инкорпорированной оксидной фазой. Указанный подход, предполагающий возможность использования оболочки MoO₃ в качестве источника ингибитора коррозии (молибдат-ионов) может быть распространен на широкий круг гальванически осаждаемых композитов.

Работа была поддержана Белорусским республиканским Фондом фундаментальных исследований (грант X08-110).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Shao I., Vereecken P. M., Chien C. L. et al.* // *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17. P. 1412–1418.
2. *Angerer P., Simunkova H., Schafner E. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1438–1443.
3. *Степанова Л. И., Мозолева (Свиридова) Т. В., Бодрых Т. И.* // В кн. Химические проблемы создания новых материалов. Под. ред. О. А. Ивашкевича. Вып. 2. Мн: БГУ. 2003. С. 122–134.
4. *Свиридова Т. В., Степанова Л. И., Казаченко В. П.* // *Весті НАНБ. Сер. хім. навук.* 2005. № 2. С. 51–60.
5. *Zimmerman A. F., Palumbo G., Aust K. T., Erb U.* // *Mater. Sci. Eng. A,* 2002. Vol. 328. P. 137–146.
6. *Shrestha N. K., Sakurada K., Masuko M., Saji T.* // *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 140. P. 175–181.
7. *Ghouse M.* // *Metal Finish.* 1980. Vol. 78 P. 55–60.
8. *Garcia I., Conde A., Langelaan G., Fransaer J., Ceis J.P.* // *Corros. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 1173–1189.
9. *Peng X., Ping D., Li T., Wu W.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. P. 389–346.
10. *Bapu G. N. K. R., Yusuf M. M.* // *Mater. Chem. Phys.* 1993. Vol. 36. P. 134–138.
11. *Muñoz A. I., Antón J. G., Guiñón J. L., Pérez Herranz V.* // *Electrochimica Acta.* 2004. Vol. 50. P. 957–959.
12. *Shchukin D. G., Sviridov D. V.* // *Electrochem. Comm.* 2002. Vol. 4. P. 402–405.