ных руд»; проекта «Создание новых материалов усовершенствованием физико-химических процессов выщелачивания и переработки минерального сырья, утилизации отходов и техногенных образований» по программе ОХНМ — 6РАН и государственного контракта № П205 по программе: «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг.».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пармон В. Н.* Фотокатализ: вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / ред-ры К. И. Замараев, В. Н. Пармон. Новосибирск : Наука, 1991. С. 7—17.
2. *Горичев И. П.*, *Дорофеев М. В.*, *Шаплыгин И. С.* // Неорг. матер. 1994. Т. 30, № 9. С. 1156—1161.
3. *Горичев И. П.*, *Изотов А. Д.*, *Кишкина К. А.* и др. Использование представлений о строении двойного электрического слоя в методах экспериментального определения и расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. М. : РУДН, 2001. 85 с.
4. *Самсонов Г. В.* Физико-химические свойства окислов. М. : Металлургия, 1969. 455 с.
5. *Альберт А.*, *Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М. : Химия, 1964. 179 с.
6. *Батлер Д. Л.* Ионные равновесия. Л. : Химия, 1973. 446 с.
7. *Blesa M. A.*, *Kallay N.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. Vol. 28, № l. P. 111—134.
8. *Wiese G. R.*, *James R. O.*, *Jates D. E.*, *Healy T. W.* Electrochemistry of the Colloid/ Water Interface. International Review of Science / ed. J. Bockris. Vol. 6. London, 1976. P. 53—103.
9. *Westall J.*, *Hohl H. A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. Vol. 12, № 2. P. 265—294.
10. *Parks G. A.* // Chem. Rev. 1965. Vol. 65. P. 177—183.

Поступила в редакцию 11.06.2010.

УДК 621.357.7

Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ MoO_3/SnO_2 И МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Композиционные материалы, представляющие собой металл-носитель с включениями дисперсной фазы (в том числе оксидной), как правило, позволяют совместить в одной системе свойства двух разных по природе составляющих (например, твердостных либо самосмазывающих свойств дисперсной фазы с эластичностью металла-носителя), вследствие чего характеризуются улучшенными свойствами по сравнению с характеристиками индивидуальных металлов [1]. Электрохимический синтез материалов такого рода, обладающий рядом несомненных преимуществ таких, как доступность, простота экспериментального оформления, относительная дешевизна, является одним из перспективных направлений современного

материаловедения. Процессы формирования материалов такого рода до настоящего времени остаются малоразработанной областью электрохимии и, несмотря на большие потенциальные возможности, находят довольно ограниченное применение [2—3], что обусловлено в первую очередь трудностями разработки относительно дешевого и нетрудоемкого синтеза нано- и микроструктурированных дисперсных фаз, сложностями долговременной стабилизации оксидных фаз в растворах электрохимического осаждения металлов, а также сложностью предсказания свойств композиционных материалов, получаемых при инкорпорировании в объем металла дисперсных частиц различной природы.

Исследования, проводимые авторами на протяжении последних лет, позволили наметить пути эффективного управления размерно-морфологическими характеристиками оксидно-гидроксидных структур *d*-элементов VI группы при синтезе в водной среде, а также продемонстрировать возможность модифицирования свойств металлических пленок при инкорпорировании в их объем высокодисперсных оксидов различной природы [1].

Цель настоящего исследования — изучение процесса электрохимического соосаждения никеля с высокодисперсными оксидами молибдена и олова и исследование свойств (в первую очередь коррозионных и триботехнических) получаемых пленочных металл-матричных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При получении композитных пленок типа «металл — оксид» в качестве электролита использовали стандартный сульфатный электролит матового никелирования состава (г/дм^3) [4]: $NiSO_4$ — 200, $NiCl_2$ — 50, H_3BO_3 — 35, pH 4,5 — 5,5. Условия осаждения: температура 20—60 °C, плотность катодного тока 1—3 А/дм^2. В качестве дисперсий использовали фазы двух типов (рис. 1): высокодисперсные диоксид олова (микрокристаллический диоксид олова (размер частиц 100—150 нм)) и триоксид молибдена (микрокристаллический триоксид молибдена в виде частиц с формой правильных параллелепипедов (средний размер составлял ~5 мкм), усов (~4 мкм и ~5 мкм) и игл (~800 нм и ~1,5 мкм)). Концентрацию оксидных фаз, суспендированных в растворе осаждения, варьировали в диапазоне 0,25—5 дм^3.

Предшественником в синтезе диоксида олова были водные растворы хлорида олова(VI), который был подвергнут гидролизу в присутствии водного раствора аммиака. С целью увеличения устойчивости частиц SnO_2 в электролите никелирования и увеличения их размеров полученные таким образом суспензии термостатировали при температуре 60 °C в течение 5—7 ч. Триоксид молибдена получали по двустадийной методике синтеза, заключающейся в кратковременном (1—3 мин) кипячении концентрированного (0,5 М) раствора молибденовой кислоты, разбавлении и длительном (~4 ч) кипячении разбавленного (0,1 М) раствора. Вторую стадию синтеза проводили в условиях непрерывного перемешивания. Водные растворы молибденовой кислоты получали в процессе ионного обмена между водорастворимым молибдатом натрия и катионитом в Н-форме. Частицы MoO_3/SnO_2 были получены путем введения золя SnO_2 в маточный раствор на второй стадии получения частиц MoO_3 (пластинчатые кристаллы) за 30 мин до завершения синтеза.

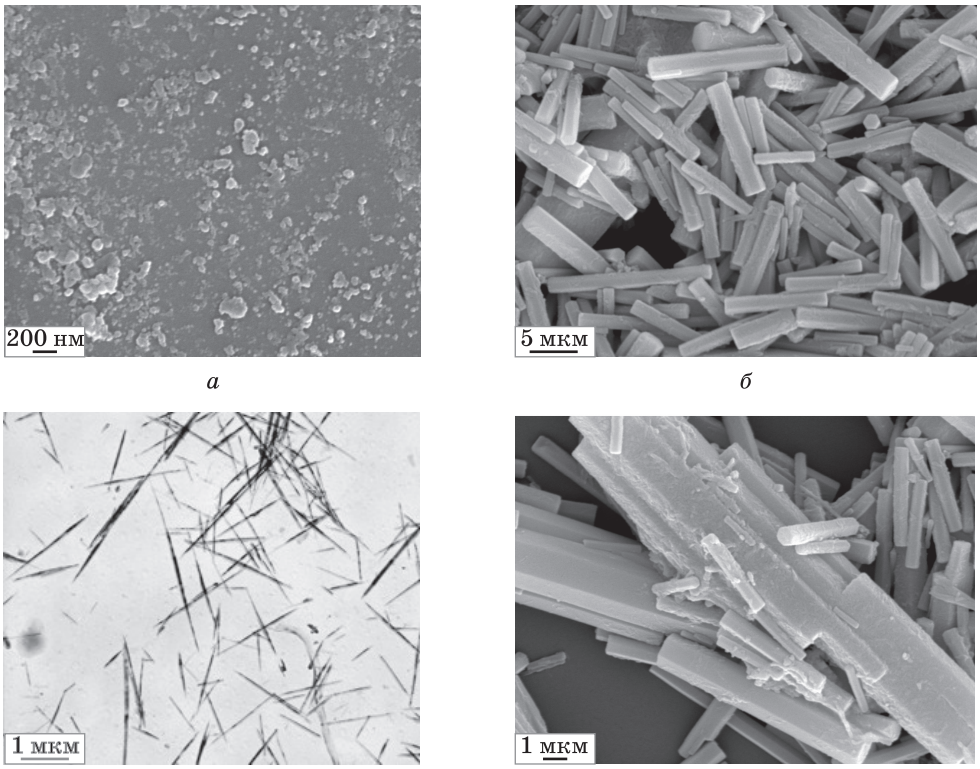

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц SnO_2 (*а*), MoO_3 (*б*, *в*) и MoO_3/SnO_2 (*г*)

Определение элементного состава композитных пленок проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием малогабаритного источника рентгеновского излучения ПРИМ-1 РМ, а также методом эмиссионного спектрального анализа (эмиссионный спектрометр SPECTROFLAME-ICP P). Размерно-морфологические характеристики MoO_3, а также микрорельеф поверхности электрохимически сформированных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-35C.

Рентгенографическое исследование (дифрактометр HZG-4A Carl Ceiss) фазового состава и структурных особенностей электрохимически сформированных пленок проводили с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 0{,}1540562$ нм) и CoK_α-излучения ($\lambda = 0{,}1788965$ нм)); сканирование вели в интервале $2\theta = 5—80°$.

Электрохимическое исследование процессов катодного осаждения пленок, а также их анодной коррозии выполняли в потенциостатических условиях с использованием потенциостата П-5827М. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный и платиновый электроды соответственно.

Износостойкость пленок оценивали в условиях сухого трения при нагрузке 1,1 кг/см^2 в течение 15 мин — 2 ч с применением лабораторной установки

по потере массы образца (площадь дорожки трения — 1,8 см^2). Триботехнические испытания проводили на машине трения СМТ-1 и возвратно-поступательной машине трения (ВПМТ) в режиме сухого трения согласно стандарту ASTM G77 по схеме вал—плоскость, а также по схеме шар—плоскость при возвратно-поступательном движении шарового индентора и линейной скорости скольжения 0,5 м/с, нагрузке — 10 Н. При этом измеряли значение коэффициента трения, а также интенсивность изнашивания (как отношение толщины изношенного слоя к длине пути трения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что вследствие постепенного растворения дисперсного MoO_3 и накопления молибдат-ионов в растворе осаждения, суспензионные электролиты, содержащие MoO_3, характеризуются ограниченным временем жизни (несколько часов), в то время как электролиты осаждения, полученные с использованием частиц SnO_2 и MoO_3/SnO_2, полностью стабильны.

В результате электрохимических измерений, проведенных с использованием угольного пастового электрода, было показано, что в отличие от SnO_2 триоксид молибдена обладает редокс-активностью, которая выражается в способности к восстановлению и растет при уменьшении размеров частиц MoO_3 (как показало рентгенографическое исследование, используемый триоксид молибдена представлял собой смесь гексагонального MoO_3 (60—80 масс. %) и моноклинного $MoO_3 \times 2H_2O$ (20—40 масс. %), что дает основания предположить, что диффузия заряд-компенсирующих ионов (протонов) в случае электрохимических превращений может происходить по каналам в фазе гексагонального MoO_3).

Выполненные гравиметрические исследования показали, что при невысоком содержании триоксида молибдена (~0,25 г/дм^3 — для ультрадисперсного MoO_3 и 0,25—3 г/дм^3 — для микрокристаллов MoO_3) в электролите скорость формирования композитов, определяемая по приросту массы, сравнима со скоростью осаждения пленок чистого никеля. При увеличении концентрации оксид-молибденовых частиц до 3—5 г/дм^3 скорость осаждения композитных пленок заметно падает, а при содержании оксида в электролите ~8 г/дм^3 и более осаждение на катоде никеля подавляется и композитная пленка не образуется. Электрохимическое исследование процесса осаждения композитов Ni—MoO_3 свидетельствует об отсутствии каких-либо затруднений при формировании пленок из электролитов-суспензий с содержанием частиц MoO_3 до 0,25—3 г/дм^3: процессы осаждения композитов и никеля характеризуются одинаковыми величинами перенапряжения. В то же время поляризационные кривые, соответствующие процессу формирования композитов из электролитов-суспензий с концентрацией дисперсной фазы выше 3—5 г/дм^3, сдвинуты в область более катодных потенциалов, что указывает на затруднение процесса осаждения композитов из таких суспензий.

Установлено, что скорость роста композитных пленок «никель — диоксид олова», а также токи восстановления никеля в присутствии частиц SnO_2 во всех случаях (концентрация дисперсной фазы в электролите 0,25—0,5 г/дм^3) схожи с соответствующими показателями для процесса электрохимического фор-

мирования пленок индивидуального металла. Несколько меньшие токи осаждения, наблюдающиеся в присутствии SnO_2, можно связать с формированием менее развитой поверхности при прорастании металла через слой захватываемых частиц, что с избытком компенсирует экранирующее действие последних.

Как показал эксперимент, в случае использования в качестве дисперсной фазы MoO_3, а также при соосаждении никеля с SnO_2 содержание оксидной составляющей в никелевой матрице не превышало 1,5 масс. % (таблица). В то же время суспензионный электролит, содержащий частицы MoO_3/SnO_2, обеспечивает практически такую же эффективность внедрения твердой фазы, как и в случае MoO_3-содержащих электролитов. Это позволяет заключить, что полупроницаемая оболочка из коллоидных частиц SnO_2 не сказывается на редокс-активности триоксид-молибденового ядра.

Наличие у триоксида молибдена собственной редокс-активности является важным фактором, влияющим на микрогеометрию поверхности получаемой композитной пленки. В частности, выполненное электронно-микроскопическое исследование показало, что инкорпорирование в никель частиц SnO_2 практически не сказывается на морфологии металлической пленки: на изображениях поверхности композитов, полученных методом электронной сканирующей микроскопии, видны частицы фазы оксида на поверхности никеля. В то же время внедрение MoO_3 в никелевую матрицу сложным образом влияет на структуру поверхности образующегося композита: если соосаждение никеля с частицами MoO_3 в виде усов и игл способствует кристаллизации более мелкозернистых осадков (размер зерна 300—400 нм) по сравнению с никелем (размер зерна 500—700 нм), то при использовании в качестве дисперсной фазы частиц MoO_3 в виде микрометровых параллелепипедов, способность последних выступать в качестве участков для электрокристаллизации металла приводит к появлению на поверхности формирующейся композитной пленки выступов размером до 100 мкм, состоящих из агрегатов зерен никелевой матрицы, имеющих размер 400—850 нм (рис. 2). Как результат, среднее арифметическое отклонение профиля поверхности композитов с инкорпорированными микрометровыми частицами в виде параллелепипедов достигает 4 мкм, в то время как данный показатель для пленок индивидуального никеля и композитов с инкорпорированным ультрадисперсным SnO_2 не превышает 1 мкм. Морфология композитных пленок, содержащих частицы MoO_3/SnO_2, во многом аналогична морфологии пленок композита Ni—MoO_3.

Тот факт, что триоксид молибдена способен к редокс-превращениям, создает благоприятные условия для увеличения эффективности врастания частиц MoO_3 и MoO_3/SnO_2 в металлическую матрицу по сравнению с диоксидом олова, не обладающим собственной редокс-активностью. Данное обстоятельство способствует капсулированию оксид-молибденовых частиц в никелевой матрице. Результаты специально проведенного нами исследования оже-электронных и рентгенофотоэлектронных спектров образцов, полученных на разных стадиях ионного травления, свидетельствуют, что на поверхности пленок сигнал от атомов молибдена незначителен, но после ионного травления он увеличивается.

Установлено, что инкорпорирование в никелевую матрицу как частиц MoO_3 и MoO_3/SnO_2, так и частиц SnO_2 оказывает сопоставимое влияние на коррози-

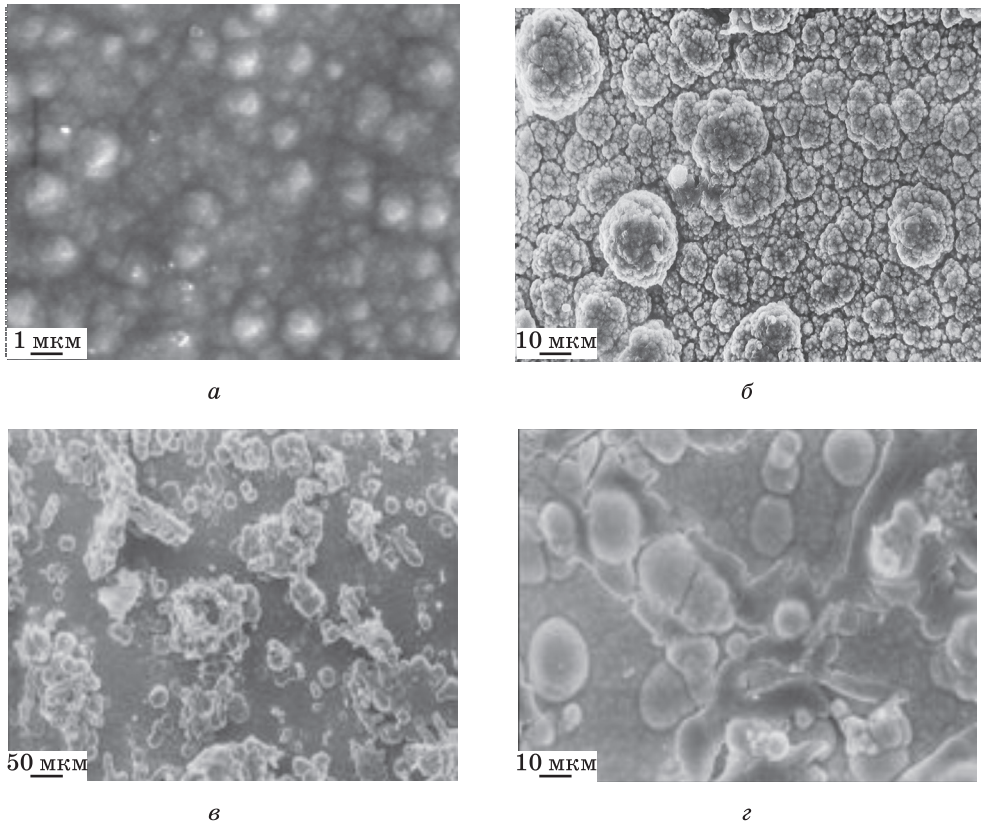

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности никеля (*а*) и композитов Ni—SnO_2 (*б*) и Ni—MoO_3 (*в*, *г*)

онную устойчивость получаемых композитов. При этом результаты ускоренных коррозионных испытаний показали, что устойчивость к коррозии получаемых композитов несколько (в лучшем случае в 2,5 раза) превышает соответствующий показатель для пленок чистого никеля.

По результатам триботехнических испытаний существенное улучшение износостойкости пленок никеля (до 10 раз) наблюдается лишь в случае инкорпорирования триоксида молибдена и частиц MoO_3/SnO_2 (см. таблицу на с. 91). В целом, в зависимости от размера и морфологии частиц MoO_3, износостойкость получаемых композитов может в 2—10 раз превышать соответствующий показатель для пленок индивидуального никеля. Образцы композитов Ni—SnO_2 характеризовались несколько более низкой износостойкостью, которая по результатам трибологических испытаний в ~2—4 раза превосходила износостойкость пленок чистого никеля, однако уступала износостойкости лучших образцов Ni—MoO_3 и Ni—MoO_3/SnO_2. В последнем случае высокую износостойкость можно связать с эффектами самосмазывания, обусловленными слоистой структурой инкорпорированных фаз MoO_3.

Результаты коррозионных и трибологических испытаний композитов Ni—MoO_3

Характеристика частиц оксидной фазы, инкорпорируемой в никелевую матрицу	Среднее содержание оксида в композите, масс. %	Износостойкость (30 мин), отн. ед.	Коррозионная устойчивость (1 ч), отн. ед.
Никель	0	1	1
Усы (~4 мкм)	1,5	1	1—1,5
Параллелепипеды (~5 мкм)	4,4	6—8	1—1,5
Иглы (~800 нм)	1,5	2—3	2,5—3
Параллелепипеды (~4 мкм)	4,4	8—10	1—1,5
Параллелепипеды (~2 мкм)	3,0	3—4	2—2,5
Иглы (~1,5 мкм)	1,5	1—2	2—2,5
Частицы SnO_2	1,5	2—4	2—2,5
Частицы MoO_3/SnO_2	4,3	8—10	2—2,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное систематическое исследование особенностей электрохимического формирования, а также морфологии и микроструктуры поверхности композитов «никель — оксид» от состава и свойств оксидной фазы показало, что инкорпорирование триоксида молибдена в никелевые пленки в виде призматических частиц MoO_3 с оболочкой из SnO_2, выполненное из стабильных суспензионных электролитов осаждения, сопровождается эффективным зарастанием внедряемой дисперсной фазы металлическим осадком, что существенным образом сказывается не только на структурных особенностях получаемых композитных пленок, но и на химических и механических свойствах последних и обеспечивает радикальное повышение износостойкости (на порядок по сравнению с гальваническим никелем).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х10Р-040).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Степанова Л. И.*, *Мозолевская (Свиридова) Т. В.*, *Бодрых Т. И.* // Химические проблемы создания новых материалов / под ред. О. А. Ивашкевича. Вып. 2. Минск : БГУ, 2003. С. 122—134.

2. *Свиридова Т. В.*, *Степанова Л. И.*, *Казаченко В. П.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 51—60.

3. *Shao I.*, *Vereecken P.M.*, *Chien C.L.* et al. // J. Mater. Res. 2002. Vol. 17. P. 1412—1418.

4. Гальванотехника : справочник / под ред. А. М. Гинберга. М. : Металлургия, 1987. 736 с.

Поступила в редакцию 07.10.2011.