

РЕДОКС-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

В. В. Саркисов, А. С. Логвинович

Белорусский государственный университет, г. Минск;

val.sarkisov@gmail.com;

науч. рук. – Т. В. Свиридова, канд. хим. наук, доц.

В работе представлены результаты исследования возможности создания металл-матричных композитов «никель – оксид переходного металла», отличающихся повышенной коррозионной стойкостью, за счет осуществления целенаправленного компактирования металлической матрицы в условиях катализа ее электрокристаллизации оксидными фазами с регулируемой редокс-активностью.

Ключевые слова: металл–матричные композиты; триоксид молибдена; триоксид вольфрама; пентаоксид ванадия; электрохимические никелевые покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические композиционные материалы представляют собой матричный металл с объемно инкорпорированными частицами различной природы. Среди перспективных фаз внедрения для получения металл-матричных композитов особое место занимают оксиды молибдена, ванадия и вольфрама, способные придать матрице высокие прочностные свойства. Получаемые в водной среде оксиды характеризуются наличием у частиц подвижных сорбционных оболочек, способных к эффективному накоплению ионов металла из электролита, что в комбинации с выраженной редокс-активностью оксидных фаз, способствует переносу ионов металла к катодной поверхности с последующим их восстановлением. Последнее содействует эффективному вращению частиц оксида в металлическую матрицу и открывает широкие возможности по кристаллизации композитов с высоким содержанием оксидной составляющей. Дополнительные возможности по осуществлению редокс-контроля электрокристаллизации матричного металла открываются при переходе от индивидуальных оксидов к их смешанным аналогам, дисперсные фазы которых удастся получать в сольвотермических условиях из водных растворов соответствующих оксокислот при изменении концентрации прекурсора и температуры по специально заданному алгоритму [1, 2]. Последнее открывает широкие возможности по получению дисперсных оксидных (в том числе и смешаннооксидных) фаз, принципиальным образом отличающихся не только размерно-габитусными характеристиками частиц, но и редокс-активностью [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности получения дисперсных смешанных оксидов переходных металлов для синтеза металл-матричных композитов, а также исследование их трибологических и коррозионно-защитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металл-матричные композиты осаждали электрохимически на медную фольгу из суспензий на основе стандартного сульфатного электролита никелирования состава: NiSO_4 – 200 г/л, NiCl_2 – 50 г/л, H_3BO_3 – 35 г/л, pH 4,5 – 5,5; температура осаждения составляла 25 °С. Ультрадисперсные индивидуальные и смешанные оксиды переходных металлов получали сольвотермическим методом из соответствующих оксокислот, синтезированных по ионообменной методике.

Рентгенографическое исследование выполняли с использованием дифрактометра HZG-4A Carl Zeiss (Jena). Исследование морфологии поверхности металлических покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка 3 мкм), а также с помощью атомно-силовой микроскопии (микроскоп NT-206 с микротрибологическим анализатором). Электрохимическое исследование процессов кристаллизации матричного металла в присутствии дисперсных оксидов выполняли на потенциостате Autolab PGSTAT 101. Устойчивость к коррозии металлических покрытий изучали гравиметрически в среде раствора серной кислоты, концентрации 0,5 моль/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что скорость полимеризации оксокислот является основным фактором, определяющим кристаллическую структуру получаемой в процессе сольвотермического синтеза смешаннооксидной фазы. Поскольку поликонденсационные процессы оксокислот вольфрама и ванадия протекают с сопоставимой скоростью, то продуктом совместного осаждения оксидов вольфрама и ванадия, является смесь ксерогеля пентаоксида ванадия и гексагонального WO_3 в виде частиц, размер которых не превышает 2 мкм. С другой стороны, низкая скорость полимеризации молибденовой кислоты на фоне высокой поликонденсационной активности вольфрамовой и ванадиевой кислот позволяет осуществить сополимеризацию оксометаллатных олиго-

меров с формированием твердых растворов замещения. Кристаллический тип смешанного оксида молибдена-вольфрама оказывается идентичен структуре гексагонального триоксида вольфрама, в то время как структура смешанного оксида молибдена-ванадия повторяет структуру ксерогеля пентаоксида ванадия (рисунок 1). Габитус смешаннооксидных кристаллитов в таком случае оказывается схож внешнему виду кристаллов соответствующих индивидуальных оксидов. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, количество оксид-молибденовой составляющей в указанных смешаннооксидных фазах было не менее 20 мол. %.

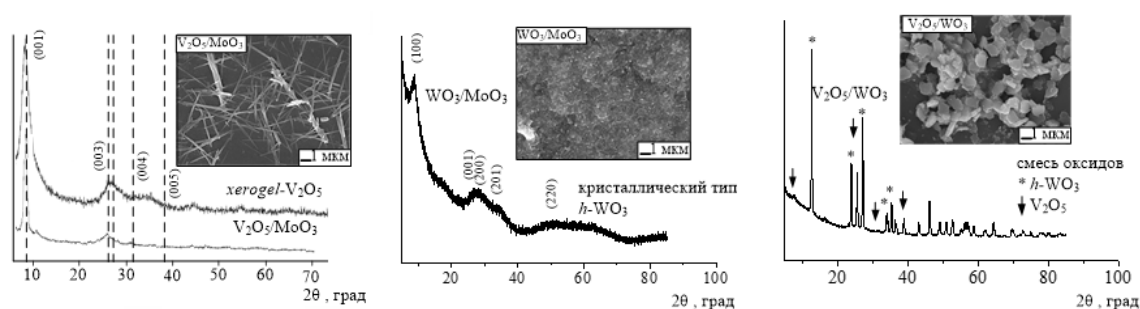


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма смешанных оксидов ванадия-молибдена, вольфрама-молибдена и ванадия-вольфрама

Гетерооксидные цепочки, получаемые в процессе изоморфного замещения части ионов $V(V)$ и $W(VI)$ ионами $Mo(VI)$ облегчают межвалентные переходы, способствуя накоплению и долговременному хранению заряда, что, в совокупности, создает предпосылки для расширения степеней свободы по осуществлению редокс-контроля кристаллизации матричного металла. Действительно, результаты электрохимического исследования свидетельствуют об облегчении электроосаждения никеля в присутствии частиц твердых растворов замещения (рисунок 2).

Результатом последнего является реализация мультицентрового зарождения металлической матрицы как на свободной поверхности катода, так и на поверхности оксидных частиц, что, в совокупности, приводит к компактированию металлического осадка для композитов с частицами твердых растворов замещения по сравнению с их аналогами, в состав которых входят индивидуальные оксиды или смесь оксидов. Интересно, что микрорельеф поверхности композитов, содержащих смесь оксидов, представляет собой комбинацию структурных элементов микрорельефа поверхности композитов на основе индивидуальных оксидов.

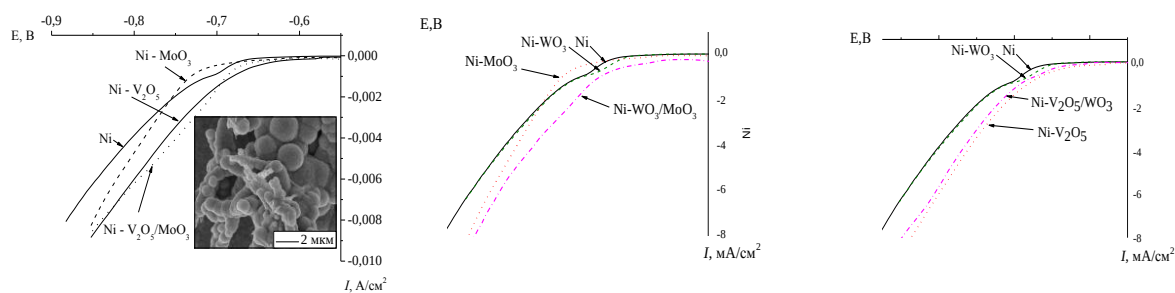


Рис. 2. Поляризационные кривые осаждения никеля и композитов Ni-MoO₃, Ni-V₂O₅, Ni-WO₃, Ni-V₂O₅/MoO₃, Ni-WO₃/MoO₃, Ni-V₂O₅/WO₃

Факт компактирования металлической матрицы в условиях редокс-контроля ее осаждения фазами изоморфно замещенных оксидов был подтвержден исследованием, выполненным с привлечением атомно-силовой микроскопии, продемонстрировавшим планомерное снижение величины среднего арифметического отклонения профиля поверхности от базовой линии для композитов такого рода (рисунок 3).

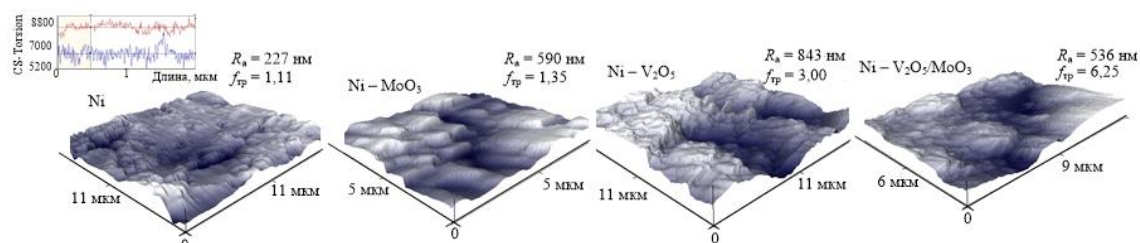


Рис. 3. Микрорельеф поверхности пленок никеля и композитов Ni-MoO₃, Ni-V₂O₅, Ni-V₂O₅/MoO₃ ; на врезке показан алгоритм определения величины коэффициента трения с помощью AFM-микротрибометра

Результатом компактирования металлической матрицы является повышение устойчивости композитов в агрессивных средах, в то время как величина коррозионной стойкости пленок на основе смеси оксидов представляла собой усредненное значение между коррозионной устойчивостью пленок с индивидуальными оксидами (рисунок 4).

Результатом изменения механизма кристаллизации матричного металла в присутствии твердых растворов замещения является планомерное повышение коэффициента трения, о чем свидетельствуют результаты микротрибологического эксперимента. Последнее не исключает возможности проявления указанными композитами высокой устойчивости к износу, а лишь позволяет отнести данный тип композитов к классу фрикционных материалов.

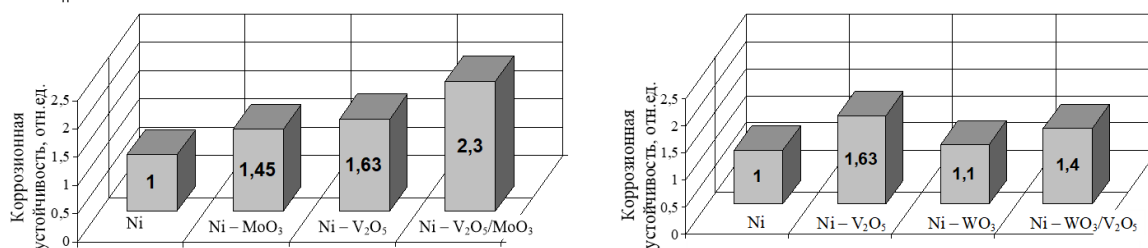


Рис. 4. Относительная коррозионная устойчивость пленок никеля и композитов на его основе в кислых средах

Таким образом, выполненное исследование продемонстрировало принципиальную возможность осуществления целенаправленного редокс-контроля электрокристаллизации металлов в присутствии дисперсных оксидов, обладающих редокс-активностью, что открывает широкие возможности по получению высококомпактных композиционных материалов, отличающихся улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Библиографические ссылки

1. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis In: Molybdenum: Characteristics, Production and Applications / ed. by M. Ortiz [et al.]. NY, 2012. P. 147–179.
2. 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 // Journal Solid-State Electrochem. 2012. Vol. 16. P. 1–5.
3. Саркисов В. В., Логвинович А. С. Металл-матричные композиты: управление синтезом по редокс-механизму // XXI Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых : материалы докл. конф., Брест, 10 мая 2019 г. Брест, 2019. С. 3.