

Т.В. СВИРИДОВА, Д.В. СВИРИДОВ

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ НАНО- И МИКРОФАЗ И МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется электрохимическому синтезу композиционных материалов, представляющих собой металлическую матрицу с инкорпорированными частицами оксидов, карбидов, боридов и других фаз внедрения [1-4]. Повышенный интерес к системам такого рода связан с перспективами получения на их основе функциональных покрытий, обладающих улучшенными механическими свойствами и высокой химической стабильностью. Хотя общая картина процессов, протекающих при электрохимическом соосаждении металла и дисперсных фаз, исследована достаточно подробно [1], однако возможность управления механическими свойствами композитов за счет целенаправленного изменения структурно-морфологических и электрохимических характеристик внедряющихся частиц остается во многом неисследованной. Цель настоящей работы состояла в изучении кинетики и механизма электрохимического синтеза металл-оксидных композитов за счет соосаждения никеля как матричного металла с высокодисперсными оксидными фазами различной морфологии и природы (в частности, обладающими собственной редокс-активностью), а также гетероструктурами типа «оксид-оксид».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные металл-оксидные покрытия наносились на фольгированный медью стеклотекстолит из суспензионного электролита осаждения следующего состава: NiSO_4 — 200 г/л, NiCl_2 — 50 г/л, H_3BO_3 — 35 г/л, содержание дисперсной фазы в электролите-суспензии — 0,5 г/л; pH 4,5 - 5,5; плотность катодного тока — 2 А/дм²; перемешивание отсутствовало. Полученные покрытия имели толщину 20 мкм.

В качестве фаз внедрения использовались нано- и микрочастицы TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 (рис. 1), которые были получены сольвато-термическим методом путем поликонденсации соответствующих оксокислот. Поскольку, как было показано ранее [5], высокодисперсный MoO_3 неустойчив и постепенно растворяется в растворе элек-

трохимического осаждения никеля, на поверхность частиц триоксида молибдена дополнительно осаждалась оболочка из V_2O_5 , что позволяло получить стабильные электролиты осаждения.

Размерно-морфологические характеристики использованных оксидных дисперсий, а также микрорельеф поверхности электрохимически сформированных пленок изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с электронным микрозондом. Концентрация инкорпорированной оксидной фазы в пленке композита определялась эмиссионным методом с использованием спектрометра Spectroflame ICP. Исследования методами рентгенофотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии выполнялись, соответственно, с использованием спектрометров Quantum 2000PHI и Perkin Elmer PM600.

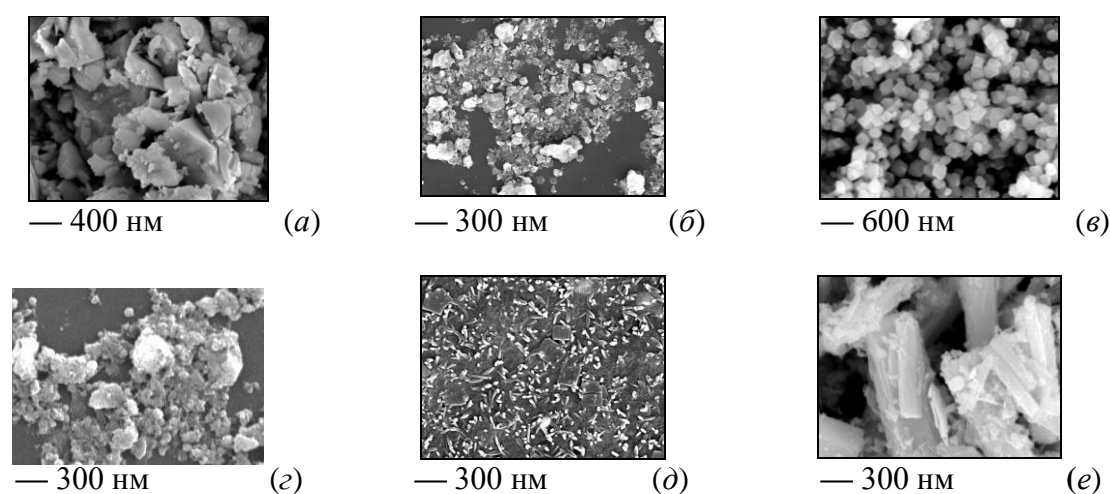


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц SnO_2 (а), In_2O_3 (б), TiO_2 (в), Fe_2O_3 (г), V_2O_5 (д) и частиц MoO_3 , модифицированных поверхностным осаждением V_2O_5 (е).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из диаграмм прироста массы, приведенных на рис. 2, видно, что в присутствии оксидных частиц скорость осаждения композита несколько возрастает, причем указанный эффект наиболее выражен для частиц V_2O_5 и гетероструктуры MoO_3/V_2O_5 . В случае электрохимически инертных частиц TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 наблюдающееся увеличение скорости осаждения можно объяснить формированием более развитой поверхности и подавлением процесса выделения водорода. В случае частиц V_2O_5 и MoO_3/V_2O_5 формированию композита способствует наличие у указанных оксидов выраженной редокс-активности (последнее обстоятельство хорошо прослеживается по данным электрохимических измерений – рис. 3 а). Эта редокс-активность открывает возможность для прямого восстановления ионов никеля на поверхности внедряющейся ок-

сидной фазы, что создает благоприятные условия для зарастания инкорпорированных частиц V_2O_5 и MoO_3/V_2O_5 матричным металлом. Результатом является быстрое и эффективное инкапсулирование оксида, захватываемого никелевой матрицей, о чем свидетельствуют как данные электронно-микроскопического исследования (рис. 3 б), и результаты электронно-зондового анализа, подтверждающего факт образования никелевых частиц на поверхности оксидных включений, так и то обстоятельство, что интенсивность оже-электронного и рентгенофотоэлектронного сигналов для ванадия возрастает в результате ионного травления поверхности композитов $Ni-V_2O_5$ и $Ni-MoO_3/V_2O_5$. Высокая эффективность инкорпорирования указанных частиц обеспечивает достижение относительно высокого содержания оксида в композите даже при небольшом содержании дисперсных частиц в суспензионном электролите. Отметим, что последнее обстоятельство носит принципиальный характер, поскольку одной из основных проблем при получении металл-матричных композитов за счет электрохимического осаждения является необходимость поддержания концентрации частиц в электролите осаждения на очень высоком уровне (до 200 г/л [1]). Переход к редокс-активным частицам, либо к частицам с редокс-активной оболочкой обеспечивает получение композитов с содержанием оксидной фазы на уровне до 6 масс.% (рис. 4 б) при содержании фазы внедрения в электролите 0,5 г/л. С другой стороны, эффективное вращение частиц V_2O_5 и MoO_3/V_2O_5 в никелевый осадок обеспечивает их прочное связывание с металлической матрицей-носителем и предупреждает возможные эффекты абразивного износа.

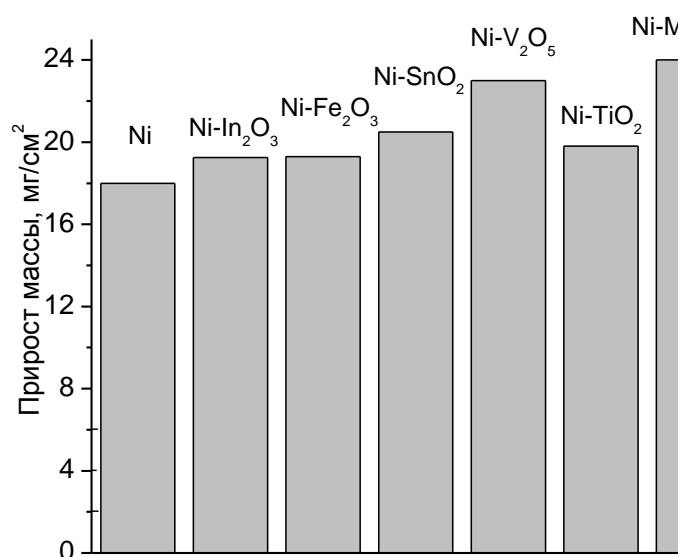
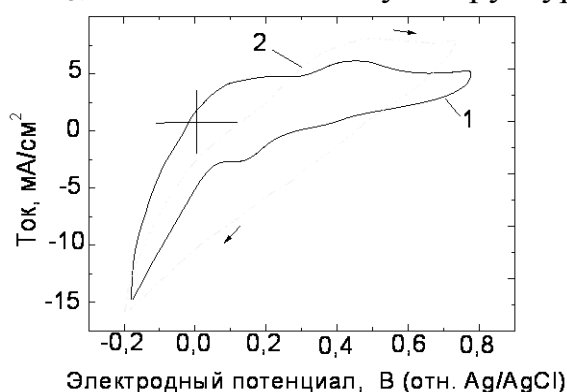
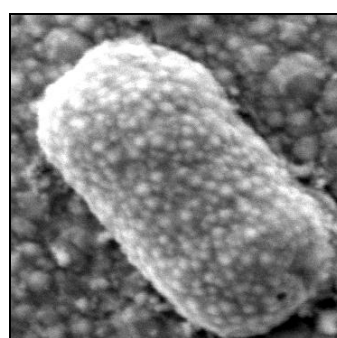


Рис. 2. (а) Диаграмма прироста массы для процесса осаждения никеля и композитов «металл-оксид» за 60 минут.

Исследование износостойкости полученных композитных покрытий показало, что инкорпорирование частиц TiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 и $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ приводит к снижению износа поверхности гальванического никеля, причем указанный эффект наиболее ярко проявляется в случае частиц MoO_3 , модифицированных V_2O_5 (рис. 4 а). Наблюдающееся увеличение износостойкости частично объясняется армированием металлической матрицы фазой внедрения (микротвердость повышается на 20-50 % в случае всех использованных оксидов); в то же время то обстоятельство, что коэффициент трения при переходе от гальванического никеля к композиту $\text{Ni-MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ уменьшается с 0,3 до 0,06 указывает на то, что в этом случае высокая износостойкость обусловлена самосмазывающими свойствами MoO_3 , имеющего слоистую структуру.



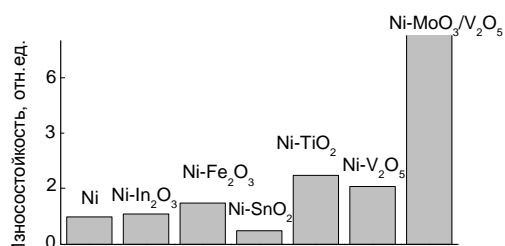
(а)



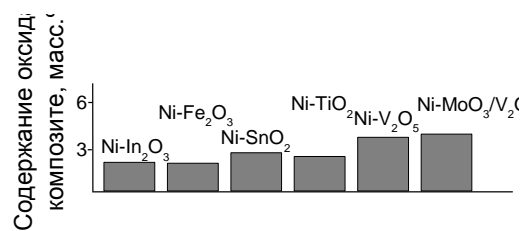
— 400 нм

(б)

Рис. 3. (а) - Циклические вольтамперометрические кривые для угольного пастового электрода, содержащего MoO_3 (1); $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (2) (электролит 0,25 М Na_2SO_4 , рН 4, скорость развертки потенциала 0,1 В/с). (б) - электронно-микроскопическое изображение частиц никеля, растущих на поверхности частицы $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, захваченной гальваническим осадком в ходе электроосаждения.



(а)



(б)

Рис. 4. Относительная износостойкость исследованных металл-оксидных композитов (в сравнении с чистым гальваническим никелем) (а) и содержание дисперсной фазы в композитных пленках «металл-оксид» (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве фазы внедрения частиц MoO_3 с оболочкой из V_2O_5 позволяет получать износостойкие композитные покрытия из низкоконцентрированных суспензионных электролитов и предупредить растворение фазы триоксида молибдена; при этом слоистая структура, характерная для гексагонального триоксида молибдена, придает композиту самосмазывающих свойств, в то время как редокс-свойства, присущие V_2O_5 , обеспечивают эффективное зарастание частиц $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ матричным металлом. Результаты работы свидетельствуют о том, что нанесение оболочек из редокс-активного оксида на частицы внедряющейся фазы позволяет существенно расширить возможности по получению металл-матричных композиционных покрытий и является эффективным средством управления структурно-морфологическими и трибологическими характеристиками покрытий такого рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hovestad A., Janssen J.J.* // J. Appl. Electrochem. 1995. V. 40. P. 519-528.
2. *Свиридова Т.В., Степанова Л.И., Казаченко В.П.* // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 51-60.
3. *Zimmerman A.F., Palumbo G., Aust K.T., Erb U.* // Mater. Sci. Eng. A, 2002. V. 328. P. 137-146.
4. *Shrestha N.K., Sakurada K., Masuko M., Saji T.* // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 140. P. 175-181.
5. *Моторина Ю.Н., Свиридова Т.В., Степанова Л.И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 1 С. 62-67.

УДК 621.357.7

Свиридова Т.В., Свиридов Д.В. Синтез оксидных нано- и микрофаз и металл-матричных композитов на их основе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С.

Выполненное исследование кинетики и механизма электрохимического соосаждения никеля и нано- и микрофаз TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 показало, что использование в качестве фазы внедрения частиц MoO_3 с оболочкой из V_2O_5 позволяет получать износостойкие композитные покрытия из низкоконцентрированных суспензионных электролитов, причем слоистая структура, характерная для гексагонального триоксида молибдена, придает композиту самосмазывающих свойств, в то время как редокс-свойства, присущие V_2O_5 , обеспечивают эффективное зарастание частиц $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ матричным металлом.

Библиогр. 5 назв., ил. 4.

Sviridova T.V., Sviridov D.V. Synthesis of oxide nano- and microphases and metal-matrix composites on their basis // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P.

Kinetics of electrochemical co-deposition of nickel with nano- and microphases of TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 and the effect of the embedment of the oxide particles on the wear-resistance properties of the resultant nanostructured coating have been investigated. It has been shown that the embedment of MoO_3 nanoparticles with V_2O_5 shell permits attainment of relatively high oxide loading due to redox activity inherent in V_2O_5 and imparts self-lubricating properties to the nickel deposit as the result of lamellar structure typical to MoO_3 .