

УДК 661.551.546.621

Т. В. СВИРИДОВА

РЕДОКС-УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ СИНТЕЗА МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Показано, что полученный путем совместной сольвотермической поликонденсации вольфрамовой и молибденовой оксикислот смешанный оксид WO_3-MoO_3 представляет собой твердый раствор, в котором в результате изоморфного замещения формируются гетерооксидные цепочечные структуры из центров $W^{6+/5+}$ и $Mo^{6+/5+}$, способные обеспечить эффективный перенос заряда в оксидных частицах по механизму редокс-проводимости. Это создает благоприятные условия для мультицентрового зародышеобразования никелевой фазы на поверхности инкорпорированных в гальванический осадок смешаннооксидных частиц, что обеспечивает высокую компактность образующейся никелевой матрицы и ее повышенную коррозионную устойчивость в депассивирующих хлоридсодержащих средах.

It is shown that solvothermal co-polycondensation of tungstic and molybdic oxoacids yields WO_3-MoO_3 mixed oxide in the form of substituted solid solution containing chain structures consisting of $W^{6+/5+}$ and $Mo^{6+/5+}$ centers that facilitate the charge transfer *via* redox mechanism. This makes it possible the multicentre nucleation of nickel phase on the surface of oxide particles which are incorporated in the galvanic deposit. It ensures high compactness of nickel matrix grown under these conditions and its enhanced corrosion resistance in the Cl^- -containing depassivating media.

Ключевые слова: смешанный оксид вольфрама-молибдена; металл-оксидный композит; коррозионная устойчивость.

Keywords: tungsten-molybdenum mixed oxide; metal-oxide composite; corrosion resistance.

Осаждаемые в электрохимических условиях металл-оксидные композиты представляют собой пленки гальванического металла с объемно инкорпорированными частицами различной природы (оксидными, карбидными, силицидными и др. [1–5]). При этом осаждение металл-оксидных композитов с учетом инертности большинства фаз внедрения происходит преимущественно по окклюзионному механизму [6–10]. Особое место среди инкорпорированных дисперсных частиц занимают оксиды молибдена, ванадия и вольфрама, в случае соосаждения которых с матричным металлом реализуется существенно более эффективный редокс-механизм [11–13]. Очевидно, что дополни-

тельные возможности по осуществлению редокс-контроля за процессом электрокристаллизации матричного металла со стороны фазы внедрения должны открываться при переходе от индивидуальных оксидов к их смешанным аналогам, дисперсные фазы которых могут быть легко получены методом сольво-термического синтеза из водных растворов соответствующих оксокислот при изменении концентрации прекурсора и температуры по специально заданной программе [14, 15]. При этом имеется возможность получения дисперсных оксидных и смешаннооксидных фаз, принципиальным образом отличающихся не только размерно-габитусными характеристиками частиц, но и их редокс-активностью [15]. Ранее было показано [11], что включение полученных таким образом частиц оксидов молибдена и вольфрама слоистой структуры в никелевые гальванические покрытия обеспечивает придание последним высокой износостойкости и антифрикционных свойств, сохраняющихся при высоких температурах.

В рамках данной работы исследована возможность управления структурой никель-матричных композитов за счет использования в качестве фазы внедрения смешанных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия с регулируемой редокс-активностью с целью обеспечения эффективного управления защитно-коррозионными свойствами получаемых покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Индивидуальные и смешанные оксиды молибдена, вольфрама, ванадия в виде дисперсных фаз получали сольво-термическим методом с использованием в качестве прекурсоров соответствующих оксокислот, синтезированных методом ионного обмена [11].

Композитные металл-оксидные покрытия электрохимически осаждали на медную подложку из суспензионного электролита на основе сульфатного раствора никелирования состава (г/дм³): NiSO₄ – 200, NiCl₂ – 50, H₃BO₃ – 35. Содержание дисперсного оксида – 0,5 г/дм³; pH 4,5–5,5; плотность тока 2 А/дм²; температура раствора 25 °С.

Электрохимические исследования процессов осаждения матричного металла в присутствии дисперсных оксидов в электролите и регистрацию спектров электрохимического импеданса выполняли с помощью потенциостата/импедансного спектрометра Autolab PGSTAT 209. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Рентгенографическое исследование выполнено с использованием дифрактометра PANalytical Empyrian (CuK_α-излучение). Исследование морфологии поверхности электроосажденного композита проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка 3 мкм), а также методом атомно-силовой микроскопии (микроскоп NT-206).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава продуктов сольвотермической сополимеризации поливольфрамовой, полимолибденовой и поливанадиевой кислот (рис. 1) показало, что ход образования и кристаллизации смешаннооксидных фаз в этом случае определяется прежде всего соотношением скоростей поликонденсации участвующих в синтезе оксокислот. Так, кинетическое исследование показало, что поликонденсация вольфрамовой и ванадиевой кислот протекает с сопоставимыми скоростями [1]. Продуктом сольвотермического синтеза является смесь моноклинного V_2O_5 в виде ксерогеля и гексагонального WO_3 . Размер зерен последнего, как видно из приведенного на рис. 1, б электронно-микроскопического изображения, не превышает 2 мкм.

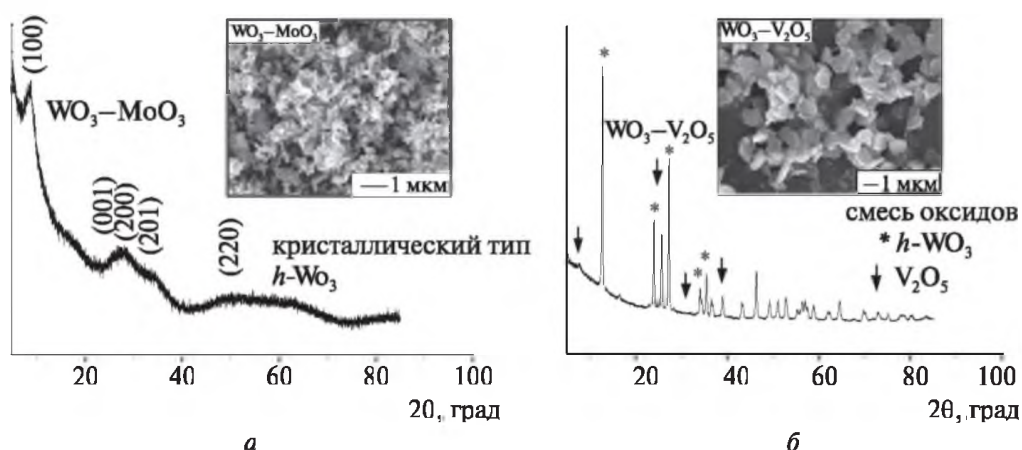


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы и электронно-микроскопические изображения смешаннооксидных фаз WO_3-MoO_3 (а) и $WO_3-V_2O_5$ (б), полученных инкубированием 0,5 М раствора молибден-вольфрамовой (а) и вольфрам-ванадиевой (б) оксокислот (1 : 1) при 100 °С в течение 240 мин

В то же время заторможенный характер поликонденсации молибденовой кислоты [1] по сравнению с вольфрамовой позволяет осуществить сополимеризацию оксометаллных олигомеров с формированием твердых растворов замещения [15]. При этом кристаллический тип смешанного молибден-вольфрамового оксида идентичен структуре гексагонального WO_3 (то есть смешанный оксид WO_3-MoO_3 в сольвотермических условиях кристаллизуется в том же кристаллическом типе, что и индивидуальный WO_3 из раствора вольфрамовой кислоты), а габитус кристаллитов смешанного оксида схож с габитусом матричных кристаллитов WO_3 (см. электронно-микроскопическое изображение на рис. 1, а). По данным выполненного рентгенофлуоресцентного анализа, количество оксид-молибденовой составляющей в полученном смешанном оксиде составляло ~ 32 мол. %.

Твердые растворы $\text{WO}_3\text{--MoO}_3$ представляют особый интерес в качестве фазы внедрения для получения металл-матричных композитов, поскольку формирующиеся в результате изоморфного замещения гетерооксидные цепочки из центров $\text{W}^{6+/5+}$ и $\text{Mo}^{6+/5+}$ обеспечивают возможность эффективного переноса заряда в оксидных частицах и реализацию редокс-механизма соосаждения с матричным металлом. Последнее подтверждают результаты электрохимических экспериментов (рис. 2), свидетельствующие о снижении перенапряжения и увеличении эффективности осаждения никеля в присутствии в электролите частиц $\text{WO}_3\text{--MoO}_3$. Отметим, что в случае частиц $\text{WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ аналогичный эффект не наблюдается: вид кривой практически такой же, как в случае композита $\text{Ni--V}_2\text{O}_5$ (см. рис. 2).

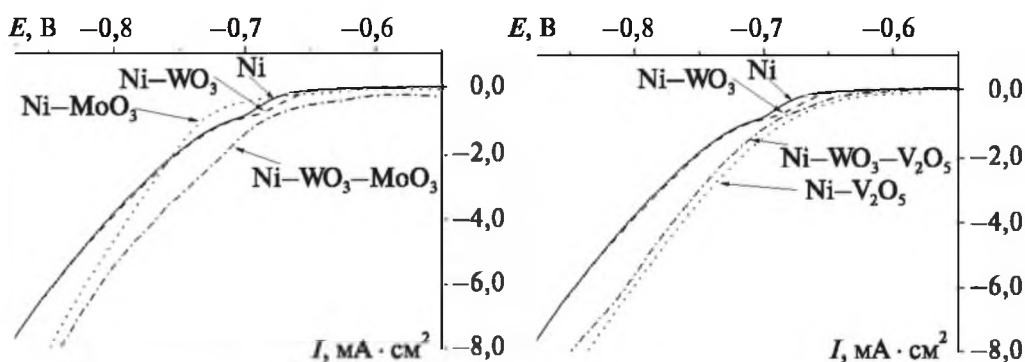


Рис. 2. Поляризационные кривые осаждения никеля и композитов:

Ni--MoO_3 ; $\text{Ni--V}_2\text{O}_5$; Ni--WO_3 ; $\text{Ni--WO}_3\text{--MoO}_3$; $\text{Ni--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$.

Состав электролита соответствует составу раствора осаждения композита.

Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

Благоприятные условия для реализации редокс-механизма соосаждения в случае формирования металл-матричных композитов $\text{Ni--WO}_3\text{--MoO}_3$ обеспечивают мультицентровое зарождение металлической фазы на поверхности смешаннооксидных частиц, что хорошо прослеживается на рис. 3. Далее зародыши никеля разрастаются и капсулируют оксидную составляющую, чему способствует малый размер частиц $\text{WO}_3\text{--MoO}_3$. Это приводит к компактированию гальванического покрытия и проявляется в радикальном снижении величины среднего отклонения профиля поверхности (R_a), определенного методом атомно-силовой микроскопии. Так, из рис. 4 следует, что при переходе от композитов на основе индивидуальных оксидов, а также композита $\text{Ni--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ на основе смеси оксидов к композиту $\text{Ni--WO}_3\text{--MoO}_3$ наблюдается снижение величины R_a на 30%. В то время как инкорпорирование частиц индивидуальных оксидов независимо от их природы во всех случаях приводит к росту значений величины R_a .

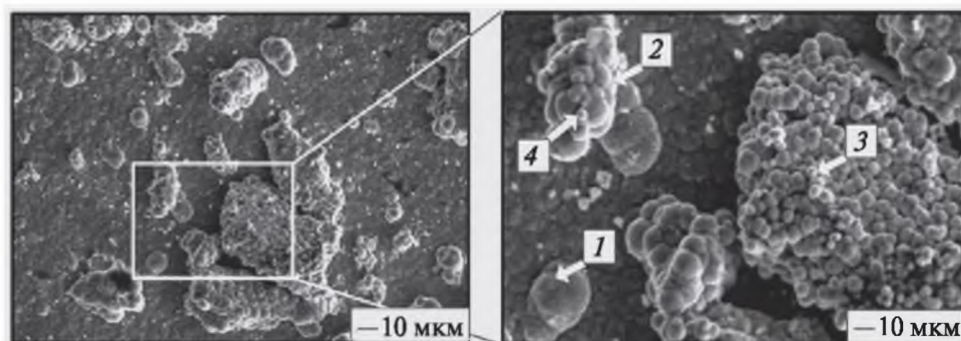


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение, показывающее ход осаждения никеля на частицах $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ при формировании композита $\text{Ni-WO}_3\text{-MoO}_3$.
На рисунке отмечены: 1–3 – последующие стадии зарастания смешаннооксидных частиц; 4 – момент образования вторичных зародышей

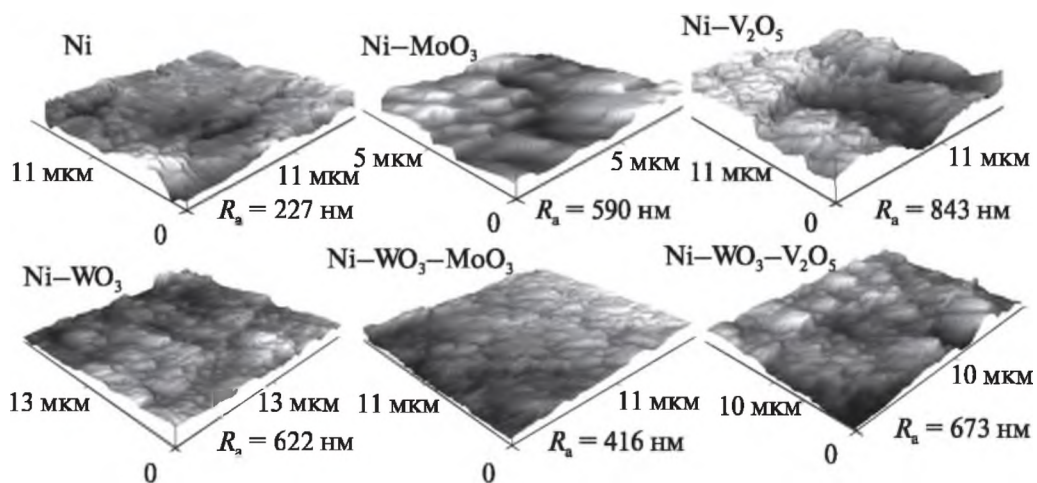


Рис. 4. 3D-изображения поверхности покрытий из никеля и композитов: Ni-MoO_3 ; $\text{Ni-V}_2\text{O}_5$; Ni-WO_3 ; $\text{Ni-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$; $\text{Ni-WO}_3\text{-MoO}_3$

Важным последствием повышения компактности покрытий в результате соосаждения никеля с дисперсной смешаннооксидной фазой $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ является существенное повышение их коррозионной устойчивости в депассивирующих средах. Как видно из приведенных на рис. 5 спектров электрохимического импеданса в координатах Найквиста, полученных в 0,5 М растворе NaCl, выполняющего роль коррозионной среды, переход от гальванического никеля к композитам $\text{Ni-V}_2\text{O}_5$, Ni-WO_3 и Ni-MoO_3 сопровождается ростом сопротивления реакции коррозии.

При этом одновременно меняется эквивалентная схема, описывающая поведение электродной системы, в состав которой, оказывается, необходимо вводить дополнительный RC-элемент, соответствующий адсорбционному слою, образованному низкомолекулярными полиоксометаллатами (продуктами синтеза и частичного растворения оксидных частиц) [12]. Как видно из рис. 5, такой антикоррозионный эффект (аналогичный ингибирующему действию, характерному для молибдатов, а также для ванадатов и вольфраматов [12, 16]) проявляется наиболее ярко в случае композита Ni–MoO₃. В то же время переход к композиту Ni–WO₃–MoO₃ сопровождается дальнейшим существенным повышением сопротивления реакции коррозии, что является следствием как высокой компактности формирующихся в этом случае гальванических покрытий, так и выделением в процессе коррозии полиоксометаллатных олигомеров, выступающих в роли специфического химического ингибитора коррозии [12]. Указанные особенности коррозионного поведения композита Ni–WO₃–MoO₃ можно также объяснить наличием у твердого раствора замещения WO₃–MoO₃ редокс-проводимости, что обеспечивает благоприятные условия для осаждения матричного металла по редокс-механизму.

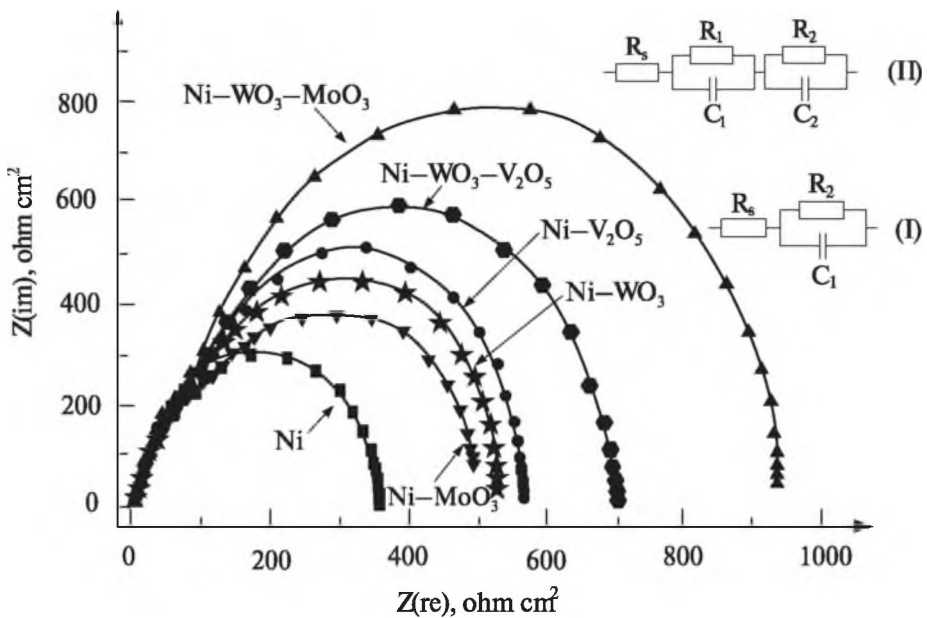


Рис. 5. Спектры электрохимического импеданса в координатах Найквиста для Ni, Ni–WO₃, Ni–MoO₃, Ni–WO₃–V₂O₅, Ni–WO₃–MoO₃.
Электролит – 0,5 М раствор NaCl.

Представленные на врезке эквивалентные схемы описывают поведение никелевого (схема I) и композитных (схема II) электродов.

R_s – омическое сопротивление раствора

С другой стороны, гетерофазные частицы $\text{WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ обеспечивают менее благоприятные условия для переноса заряда на стадии формирования никелевой матрицы, результатом чего является меньшая компактность гальванического покрытия $\text{Ni--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ и незначительное повышение коррозионной устойчивости по сравнению с композитами Ni--WO_3 и $\text{Ni--V}_2\text{O}_5$ (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования свидетельствуют о том, что использование в качестве оксидной фазы внедрения в никелевые покрытия оксидов в виде твердых растворов замещения с высокой редокс-активностью, обеспечиваемой составом смешанного оксида, позволяет эффективно управлять процессом электрокристаллизации матричного металла и открывает возможность реализации многоцентрового роста гальванического осадка при высокой концентрации редокс-центров в инкорпорируемых смешаннооксидных частицах. Это, в свою очередь, дает возможность получать компактные микрокристаллические металлические покрытия с повышенными защитно-коррозионными свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Свиридова Т. В.* Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск : БГУ, 2012.
2. *Hovestad A., Janssen L. J. J.* Wear Electrochemical Codeposition of inert Particles in a Metallic Matrix // *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25. P. 519–527.
3. *Musiani M.* Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science // *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 45. P. 3397–3402.
4. *Low C. T. J., Wills R. G. A., Walsh F. C.* Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 371–383.
5. *Szczygiel B., Kolodziej M.* Composite $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ coatings and their corrosion resistance // *Electrochimica Acta.* 2005. Vol. 50. P. 4188–4195.
6. *Pashpavanam M., Natarajan S. R., Balakrishnan K.* Nickel–silicon carbide composites for increased wear resistance // *Bull. Electrochem.* 1989. Vol. 5, № 9. P. 694–699.
7. *Ye Z., Cheng H. S., Chang N. S.* Wear characteristics of nickel/silicon carbide composite coating in lubricated reciprocating contacts // *Tribol. Trans.* 1996. Vol. 39, № 3. P. 527–536.
8. *Сайфулин П. С.* Неорганические композиционные материалы. М. : Химия, 1983.
9. *Webb P. R., Robertson N. L.* Electrolytic codeposition of $\text{Ni--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thin films // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 3. P. 669–673.
10. *Greco V. P.* Electrocomposites and their benefits // *Plat. and Surface Finish.* 1989. № 7. P. 62–67.
11. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Electrochemical synthesis of Ni--MoO_3 composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite // *J. Solid-State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 3799–3803.

12. *Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V.* Electrochemical growing of Ni–MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism // *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 319. P. 6–11.

13. *Monev M., Dobrev T., Nikolova S.* [et al.]. Inclusion pattern of non-conductive particles in electrodeposited nickel coatings // *Surf. Coat. Technol.* 1988. № 34. P. 493–499.

14. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis, In M. Ortiz, T. Herrera (Eds.), *Molybdenum: Characteristics, Production and Application*, Nova Science. New York, 2012. P. 147–179.

15. *Свиридова Т. В., Антонова А. А., Кокорин А. И.* [и др.]. Наноструктурированные смешанные молибден-ванадиевые оксиды, синтезированные сольвотермическим методом // *Хим. физика.* 2015. Т. 34. С. 25–31.

16. *Vukasovich M. S., FarrJ. P. G.* Molybdate in corrosion inhibition – A review // *Polyhedron.* 1986. Vol. 5. P. 551–559.

Поступила в редакцию 10.09.2020.