

УДК 661.551.546.621

Т. В. СВИРИДОВА, А. С. ЛОГВИНОВИЧ, член-корреспондент Д. В. СВИРИДОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ MoO_3/WO_3 СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО–ОБОЛОЧКА»

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 04.02.2015

Введение. Металл-матричные композиты, представляющие собой металл, содержащий дисперсные частицы различной природы (оксиды, карбиды, бориды, др.), рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов, прежде всего в силу присущей им высокой износостойкости и микротвердости [1]. Одним из наиболее эффективных методов получения металл-матричных композитов является их гальваническое осаждение из электролитов-суспензий [1–3]. Широкое практическое применение гальванических композитов, тем не менее, ограничивается необходимостью использования для осаждения высококонцентрированных суспензий и трудностями обеспечения долговременной стабильности суспензионных электролитов такого рода.

Ранее авторами была продемонстрирована возможность высокоэффективного электрохимического соосаждения никеля с дисперсными триоксидом молибдена и триоксидом вольфрама [4–6], полученными с использованием метода сольвотермического синтеза (т. е. за счет термостимулированной поликонденсации соответствующих оксосоединений в водном растворе [4]), а также изучены свойства получаемых таким образом композитов. Выполненное исследование показало, что из-за наличия собственной редокс-активности дисперсный триоксид молибдена легко инкорпорируется в металлическую матрицу и, вследствие присущего ему слоистого строения, способен придать поверхности образующегося композита самосмазывающие свойства [5]. В то же время практическое использование дисперсного триоксида молибдена в качестве фаз внедрения для получения металл-матричных композитов затруднено его относительно низкой стабильностью в электролитах гальванического осаждения. Продуктами растворения дисперсного MoO_3 являются молибдаты различной степени полимеризации, способные выступать в качестве катализаторов процесса выделения водорода, результатом чего является подавление катодного осаждения композита.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось изучение возможности стабилизации дисперсного триоксида молибдена в растворах гальванического осаждения при сохранении возможности эффективного захвата дисперсной фазы растущим гальваническим осадком за счет капсулирования частиц триоксида молибдена оболочками из триоксида вольфрама, также являющегося редокс-активным материалом, и изучение свойств металл-матричных композитов, получаемых при электрохимическом соосаждении никеля с частицами типа «ядро (MoO_3)–оболочка (WO_3)».

Материалы и методы исследований. Для получения композитных пленок в качестве электролита использовали стандартный сульфатный электролит никелирования следующего состава [7]: NiSO_4 – 200 г/л, NiCl_2 – 50 г/л, H_3BO_3 – 35 г/л, pH 4,5–5,5. Осаждение проводили при плотности катодного тока 2 А/дм². В качестве фаз внедрения использовали полученный сольвотермическим методом [4] микрокристаллический гексагональный триоксид молибдена, частицы которого имели вид правильных призм размером 3–10 мкм. Концентрация оксидной фазы, суспензированной в электролите осаждения, составляла 0,5 г/л. Оболочки из триоксида вольфрама

на поверхности частиц триоксида молибдена также выращивались сольватермическим методом. Растворы молибденовой и вольфрамовой кислот были получены с помощью ионного обмена.

Исследование размерно-морфологических характеристик частиц дисперсной фазы, а также микрорельефа поверхности электрохимически сформированных композитов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420. Концентрация оксидов в композите определялась путем его растворения в HCl в присутствии H₂O₂ с последующей нейтрализацией аммиаком и анализом полученных растворов методом эмиссионной спектроскопии (спектрометр Spectroflame ICP-P). Электрохимические исследования выполняли в потенциостатических условиях с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 204. Для приготовления угольного пастового электрода использовалась смесь из 100 мг оксидной фазы, 66 мг ультрадисперсного графита и 0,05 мл дибутилфталата в качестве пластификатора. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Износостойкость композитов (определяемая как отношение глубины лунки износа к длине пути трения – безразмерная величина) оценивали в условиях сухого трения при нагрузке 1,1 кг/см² (продолжительность воздействия 2 ч).

Результаты и их обсуждение. Условия химического осаждения триоксид-вольфрамовых оболочек на ядрах из триоксида молибдена были определены на основе исследования кинетики термостимулированной поликонденсации вольфрамовой кислоты в водном растворе, что позволило установить временной интервал, в пределах которого возможно эпитаксиальное осаждение триоксида вольфрама при отсутствии спонтанного зародышеобразования в реакционном объеме. Как видно на рис. 1, в случае термостатирования 0,1 М раствора вольфрамовой кислоты при 50 °С зависимость изменения светорассеяния во времени, позволяющая следить за начальными стадиями фазообразования, и гравиметрическая кинетическая кривая, полученная на основании данных о количестве оксидной фазы, способной к седиментации, сдвинуты относительно друг друга, что позволяет заключить, что имеется временное окно, достигающее 20 мин, в пределах которого возможно осаждение оболочки из WO₃ при отсутствии паразитного образования оксидных частиц в растворе. Это обстоятельство было использовано для выращивания оболочек WO₃ на суспендированных в растворе вольфрамовой кислоты ядрах MoO₃.

Из электронно-микроскопических изображений, представленных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что фаза гидратированного WO₃ осаждается на поверхность частиц MoO₃ в виде дискретных зародышей, которые по мере протекания осаждения срастаются, формируя сплошную оболочку.

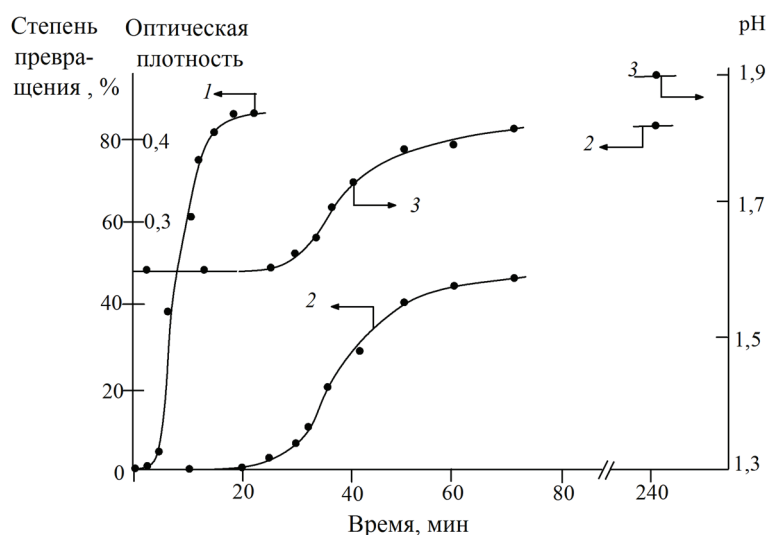


Рис. 1. Изменение во времени оптической плотности за пределами оптического поглощения коллоидных частиц (меняется симбатно светорассеянию) (1), степени превращения (2) и pH реакционной среды (3) для процесса термостимулированной поликонденсации 0,1 М раствора вольфрамовой кислоты. Степень превращения оценена из данных о седиментации образующейся дисперсной фазы в процессе центрифугирования при 16000 об/мин

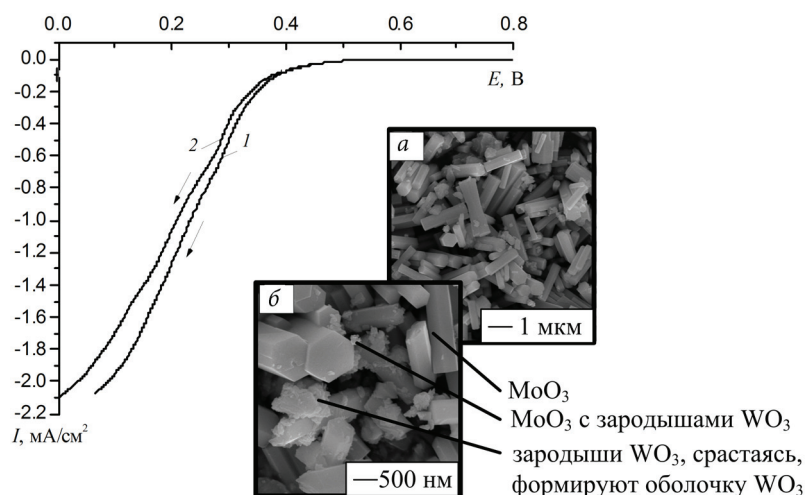


Рис. 2. Поляризационные кривые для угольного пастового электрода, содержащего частицы MoO_3 (1); частицы MoO_3 с оболочкой из WO_3 (2). Скорость развертки потенциала $2 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. На врезках представлены электронно-микроскопические изображения частиц микрокристаллического триоксида молибдена до (а) и в ходе (б) нанесения на их поверхность оболочек из триоксида вольфрама

Электрохимические измерения, выполненные с использованием угольного пастового электрода, свидетельствуют о том, что частицы MoO_3 с осажденной оболочкой из гидратированного триоксида вольфрама сохраняют свою электрохимическую активность, что обусловлено возможностью протекания редокс-превращений в осажденном WO_3 (рис. 2). Последнее обстоятельство создает условия для реализации редокс-механизма соосаждения матричного металла с оксидной фазой и способствует быстрому инкапсулированию частиц типа «ядро–оболочка» в никелевой матрице в процессе электрохимического осаждения композита. При этом осаждение оболочки из гидратированного триоксида вольфрама обеспечивает стабилизацию дисперсного MoO_3 в стандартном сульфатном электролите никелирования в течение продолжительного срока (не менее месяца). Отметим, что использование микрокристаллов слоистого MoO_3 с оболочкой из WO_3 для электрохимического осаждения композитов обеспечивает практически тот же уровень захвата оксидной фазы, что и в случае соосаждения никеля с индивидуальным триоксидом молибдена, и позволяет получать композиты, в случае которых содержание оксидной фазы в металлической матрице составляет 2,8 мас. % при концентрации в растворе, не превышающей 0,5 г/л (в то же время содержание MoO_3 в композитных пленках, полученных из суспензионного электролита на основе MoO_3 , составляет 2,2 мас. %).

Выполненное электронно-микроскопическое исследование свидетельствует о том, что по своей морфологии поверхность композитных пленок, полученных соосаждением никеля и частиц MoO_3/WO_3 , аналогична поверхности гальванического никеля (рис. 3). Формирование развитой поверхности с высоким уровнем шероховатости, наблюдающееся в случае соосаждения никеля с дисперсным триоксидом молибдена (рис. 3), по-видимому, является результатом осаждения композитных осадков в условиях конкурентного катодного выделения водорода. В то же время микрорельеф композитов с частицами типа «ядро–оболочка» оказывается более однород-

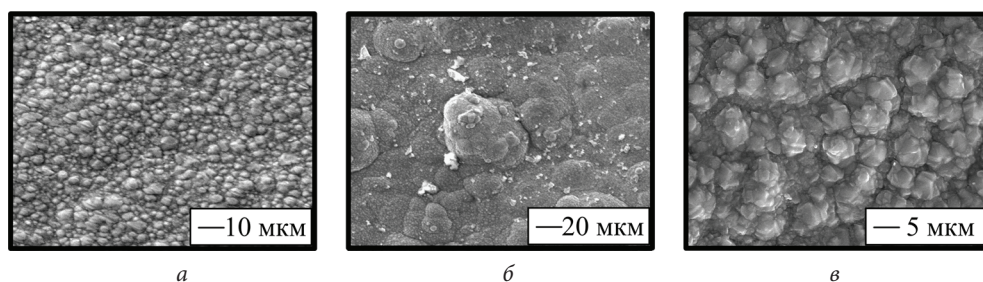


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности электрохимически осажденных пленок никеля (а) и композитов Ni-MoO_3 (б), $\text{Ni-MoO}_3/\text{WO}_3$ (в)

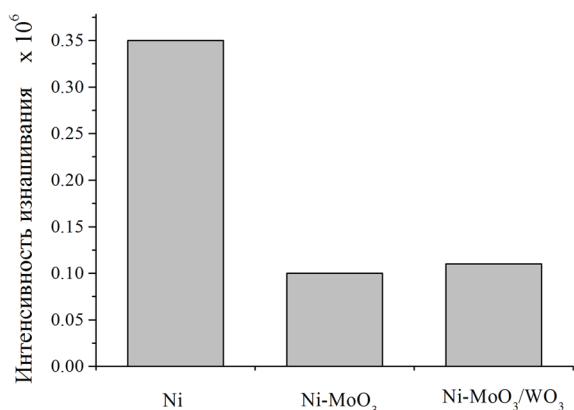


Рис. 4. Интенсивность изнашивания пленки гальванического никеля и композитов, полученных путем соосаждения никеля с оксидными частицами

ным и сглаженным без видимых признаков присутствия протяженных дефектов (рис. 3).

Износостойкость композиционных покрытий Ni-MoO₃/WO₃ превышает износостойкость гальванического никеля более чем в 3 раза и значительно отличается от износостойкости композита Ni-MoO₃ (рис. 4). Высокая износостойкость, присущая полученным композиционным покрытиям, позволяет заключить, что способность частиц MoO₃ слоистого строения придавать поверхности композита антифрикционные свойства [5] сохраняется и в случае нанесения на их поверхность оболочки из WO₃. Об этом свидетельствуют и результаты измерения коэффициента трения: в пределах дорожки трения (т. е. после приработки) коэффициент трения снижается до 0,05–0,07, в то время

как в случае свежесажденного гальванического никеля коэффициент трения составляет 0,3.

Заключение. Таким образом, нанотехнология фаз внедрения и, в частности, использование для синтеза металл-матричных композитов дисперсий гетерогенных частиц MoO₃/WO₃, построенных по схеме «ядро–оболочка», позволяет стабилизировать процесс осаждения композитных пленок из суспензионных электролитов и, одновременно, сохранить возможность реализации редокс-механизма соосаждения оксидной и металлической фаз, что обеспечивает эффективное зарастание оксидных частиц матричным металлом и формирование износостойкого композита с антифрикционными свойствами.

Литература

1. Свиридова Т. В. Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск, 2012. – 272 с.
2. Hovestad A., Janssen L. J. J. // J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 25. P. 519–527.
3. Musiani M. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 3397.
4. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. // Molybdenum: Characteristics, Production and Applications / ed. by M. Ortiz et al. NY, 2012. P. 147–179.
5. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. // J. Solid-State Electrochem. 2012. Vol. 16, N 12. P. 3799–3803.
6. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Пуровская О. Ф., Свиридова Т. В. // Нанотехника. 2005. № 2. С. 54–60.
7. Modern electroplating / ed. by F. A. Lowenheim. NY, 1974. – 802 p.

T. V. SVIRIDOVA, A. S. LOGVINOVICH, D. V. SVIRIDOV

sviridov@bsu.by

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF METAL-MATRIX COMPOSITES BASED ON DISPERSED PARTICLES OF MoO₃ (CORE)–WO₃ (SHELL) STRUCTURE

Summary

The possibility of synthesis of metal-matrix composites via coprecipitation of nickel with the particles of MoO₃ (core)–WO₃ (shell) structure was demonstrated. It has been shown that the deposition of WO₃ shell permits one to stabilize the dispersed molybdenum trioxide in the nickel plating bath, with the particles of second phase retaining the redox activity that facilitates their overgrowing with matrix metal and ensures large oxide loading in the nickel deposit at a low concentration of oxide in the electrolyte. It is shown that due to the lamellar structure inherent in the MoO₃ core the Ni-MoO₃/WO₃ composites exhibit enhanced wear resistance that is more than 3 times as high as that of bare galvanic nickel.