

УДК 621.357.7

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

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И ЧАСТИЦ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ РЕДОКС-АКТИВНОСТЬЮ

*Белорусский государственный университет, Минск*

*Поступило 24.12.2014*

**Введение.** Интерес к синтезу металл-матричных композитов, представляющих собой металл-носитель с включениями дисперсной фазы, связан, прежде всего, с возможностью получения на этой основе материалов с улучшенными механическими характеристиками за счет введения в металлическую матрицу частиц, обладающих высокой микротвердостью, либо способных придать поверхности композита антифрикционные свойства [1–3]. Традиционным способом получения металл-матричных композитов является электрохимическое соосаждение металла и дисперсных частиц, которые вводятся непосредственно в электролит [3]. Основной проблемой, связанной с получением металл-матричных композитов при использовании в качестве фазы внедрения диэлектрических частиц (в частности, оксидов), является необходимость применения высококонцентрированных суспензионных электролитов в связи с трудностями обеспечения вращения частиц такого рода в растущий гальванический осадок [4; 5]. С другой стороны, наличие у ряда оксидов переходных металлов (прежде всего, триоксида молибдена) собственной редокс-активности открывает возможность реализации необычного механизма их высокоэффективного соосаждения с матричными металлами, предполагающего рост металлической фазы непосредственно на оксидных частицах, что обеспечивает их быстрое зарастание металлической матрицей [6]. В то же время использование  $\text{MoO}_3$  и аналогичных оксидов в качестве фаз внедрения ограничивается низкой стабильностью суспензионных электролитов на их основе вследствие растворения оксидной фазы.

Цель исследования – изучение возможности регулирования электрохимической активности высокодисперсного триоксида молибдена путем капсулирования его частиц за счет осаждения на их поверхность диоксида кремния, чтобы проследить за влиянием перехода от редокс-механизма к простому окклюдированию на состав, морфологию и свойства осаждаемых композитов и на этой основе решить вопрос о стабилизации процесса электрохимического синтеза металл-матричных композитов на основе триоксида молибдена.

**Материалы и методы исследований.** Используемые для получения фаз внедрения частицы микрокристаллического гексагонального триоксида молибдена в виде правильных призм размером 3–10 мкм были синтезированы сольвотермическим методом [7] путем термообработки 0,5 М водного раствора молибденовой кислоты (получен ионным обменом) при 100 °С в течение 4 ч в условиях поддержания рабочего объема неизменным. Осаждение на частицы оболочки из гидратированного диоксида кремния осуществлялось в 2 стадии. На первой стадии на поверхности частиц триоксида молибдена адсорбировали слой гидратированного  $\text{SiO}_2$  из водного раствора силиказаля, полученного титрованием 2,32 %-ного водного раствора силиката натрия 0,5 М  $\text{HNO}_3$  до pH 7 (продолжительность адсорбции составляла 5 мин). Последующее доращивание оболочки гидратированного диоксида кремния проводилось при постоянном перемешивании в более разбавленном (0,58 %) растворе силиказаля в течение 15 и 30 мин. По данным электронно-микроскопического исследования толщина силикатной оболочки равномерно возрастала с увеличением времени ее нанесения.

Электрохимический синтез композитных пленок «никель–оксид» проводили из электролитов на основе стандартного сульфатного электролита никелирования [8]:  $\text{NiSO}_4$  – 200 г/л,  $\text{NiCl}_2$  – 50 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 35 г/л, pH 4,5–5,5; осаждение вели при комнатной температуре и плотности катодного тока 2 А/дм<sup>2</sup>. В качестве фаз внедрения использовались частицы  $\text{MoO}_3$  с оболочкой из  $\text{SiO}_2$ , а также для сравнения частицы  $\text{MoO}_3$  без оболочки и высокодисперсный диоксид кремния (размер частиц 100–150 нм), полученный из водных растворов силиказоля, синтезированного гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии водного раствора аммиака. Содержание оксидных фаз, суспендированных в электролите осаждения, во всех случаях составляло 0,5 г/л.

Для определения элементного состава полученные композитные пленки растворяли в HCl в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и полученный раствор, после нейтрализации аммиаком, исследовали методом эмиссионного спектрального анализа (спектрометр Spectroflame ICP P). Микрорельеф поверхности композитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка 3 мкм). Распределение элементов по толщине композитов определяли с помощью оже-электронного спектрометра Perkin-Elmer-PM 660 в условиях травления пучком ионов  $\text{Ar}^+$  на глубину 2000 нм (скорость травления 20 нм/мин). Электрохимические исследования выполняли в потенциостатических условиях с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 204. Для приготовления угольного пастового электрода 100 мг оксида смешивали с 66 мг дисперсного углерода с добавкой 0,05 мл дибутилфталата в качестве пластификатора. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Коррозионные измерения выполняли весовым методом с использованием в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве коррозионной среды. Износостойкость композитов (определяемая как отношение глубины лунки износа к длине пути трения, безразмерная величина) изучали с помощью лабораторной установки по величине потери массы в условиях сухого трения при нагрузке 1,1 кг/см<sup>2</sup> в течение 2 ч (площадь дорожки трения составляла 1,8 см<sup>2</sup>).

**Результаты и их обсуждение.** Электрохимические измерения, проведенные с использованием угольного пастового электрода, продемонстрировали возможность управления редокс-активностью триоксид-молибденовой дисперсной фазы за счет капсулирования ее частиц пленками диоксида кремния. Как видно на рис. 1, редокс-активность дисперсного триоксида молибдена быстро снижается по мере увеличения количества осажденного диоксида кремния и подавляется при полном капсулировании частицы  $\text{MoO}_3$  нанесенной оболочкой из  $\text{SiO}_2$ : так, нанесение адсорбционного слоя  $\text{SiO}_2$  приводит к снижению катодного тока, связанного с восстановлением  $\text{MoO}_3$  с образованием водородных бронз, менее чем на 30 %; в то же время досаждение  $\text{SiO}_2$  в течение 15 мин приводит к снижению электрохимической активности на 70 %, а осаждение в течение 30 мин приводит к падению катодного тока до фоновых значений.

Наличие возможности для реализации редокс-механизма осаждения металла на поверхности оксидных частиц является определяющим условием эффективного зарастания дисперсной фазы металлической матрицей. Действительно, в то время как внедрение в металлическую матрицу частиц  $\text{SiO}_2$ , а также дисперсного  $\text{MoO}_3$ , капсулированного оболочками из диоксида кремния, затруднено вследствие экранирования поверхности катода и невозможности формирования на поверхности оксидных частиц зародышей никеля, то при использовании в качестве фаз внедрения индивидуального  $\text{MoO}_3$ , а также  $\text{MoO}_3$  с оболочкой в виде адсорбционной островковой пленки  $\text{SiO}_2$  имеется возможность формирования никелевых зародышей на поверхности оксидных частиц, что создает условия для их эффективного капсулирования по мере дальнейшего роста металлической матрицы. Факт протекания зародышеобразования на частицах с адсорбированным слоем  $\text{SiO}_2$  подтверждают результаты пространственно-селективных измерений, выполненных с использованием

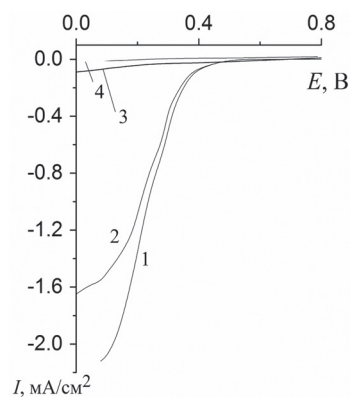


Рис. 1. Поляризационные кривые для процесса восстановления  $\text{MoO}_3$  (1) и  $\text{MoO}_3$  с оболочкой из диоксида кремния, нанесенной адсорбцией (2) и осаждавшейся в течение 30 мин (3). Электролит: 0,25 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 5. Скорость развертки потенциала  $10^{-2}$  В/с. Кривая (4) получена в тех же условиях для угольного пастового электрода, содержащего  $\text{SiO}_2$

электронного микронзонда (рис. 2, а), свидетельствующие о том, что кристаллиты никеля растут непосредственно на поверхности частиц  $\text{MoO}_3$ , захваченных растущим гальваническим осадком. На капсулирование частиц  $\text{MoO}_3$  матричным металлом указывают также результаты исследования, выполненного методом оже-электронной спектроскопии, свидетельствующие о том, что сигнал от молибдена увеличивается при ионном травлении поверхности композита (рис. 2, б).

Наличие (либо отсутствие) редокс-активности у фазы внедрения является важным фактором, влияющим на микрогеометрию поверхности осаждаемого композита. Так, композитные пленки, полученные при соосаждении никеля с частицами триоксида молибдена, покрытыми тонкими адсорбционными пленками  $\text{SiO}_2$  островкового типа, имеют характерную глобулярную поверхность, полностью аналогичную по морфологии поверхности композита  $\text{Ni-MoO}_3$ . В то же время при соосаждении с никелем триоксида молибдена, капсулированного в герметичную оболочку из диоксида кремния, поверхность композитов сглаживается и напоминает микрорельеф поверхности исходного никеля (рис. 2, в–е).

Нанесение диоксид-кремниевых оболочек подавляет процессы растворения  $\text{MoO}_3$  в электролите и стабилизирует процесс электрохимического осаждения металлической матрицы (рис. 3). При этом содержание триоксида молибдена в композите, полученном соосаждением никеля с дисперсным  $\text{MoO}_3$ , модифицированным адсорбцией  $\text{SiO}_2$ , составляет 2,0 масс. %, что близко к значению для композита  $\text{Ni-MoO}_3$  (2,2 масс. %).

Коррозионное исследование полученных композитов в кислой среде свидетельствует о том, что скорость коррозии покрытий, образующихся в результате соосаждения никеля с  $\text{MoO}_3$ , меньше (на 15–20 %) по сравнению с гальваническим никелем, что можно объяснить ингибирующим действием молибдатов [9], источником которых выступает инкорпорированная оксидная фаза. В то же время коррозионная устойчивость композитов, полученных за счет соосаждения никеля и частиц  $\text{MoO}_3$ , поверхность которых частично блокирована адсорбцией  $\text{SiO}_2$ , сравнима с коррозионной устойчивостью композитов  $\text{Ni-MoO}_3$ . С другой стороны, соосаждение никеля с полностью капсулированными частицами  $\text{MoO}_3$  обеспечивает существенное повышение коррозионной устойчивости (устойчивость таких композитов в кислой среде в 4 раза выше, чем гальвани-

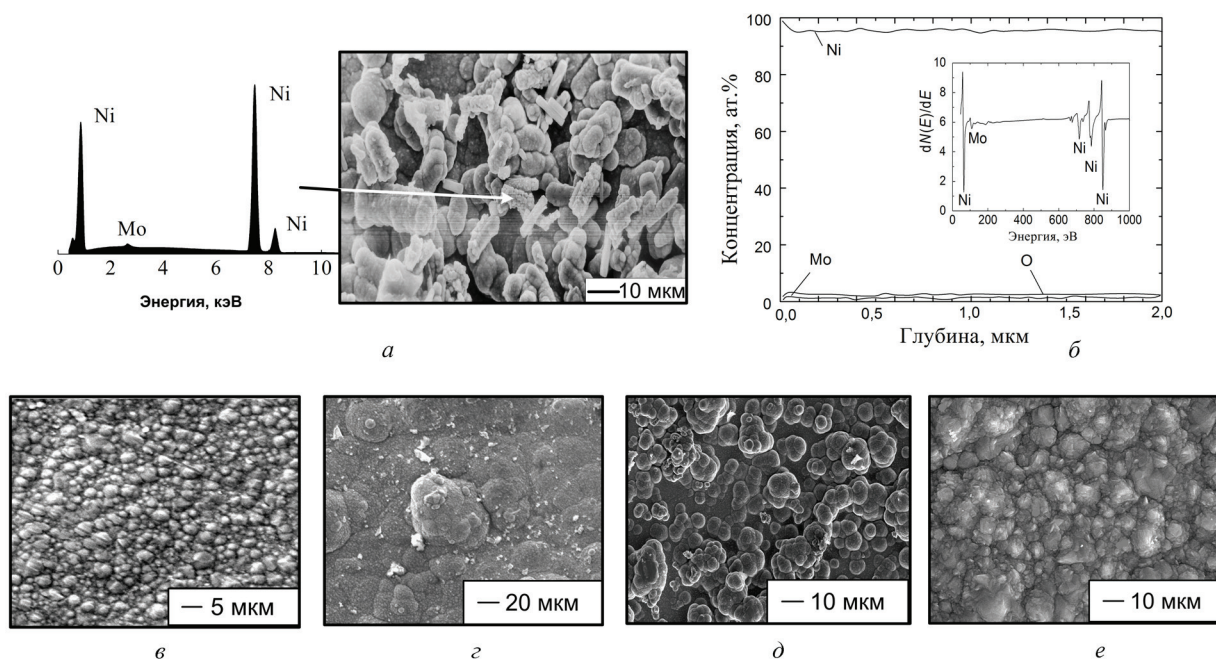


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектр и электронно-микроскопическое изображение никелевых зародышей, образовавшихся на поверхности микрокристаллов триоксида молибдена, модифицированных адсорбцией  $\text{SiO}_2$  (а), глубинные концентрационные профили для композита, полученного соосаждением никеля с частицами  $\text{MoO}_3$ , модифицированными адсорбцией  $\text{SiO}_2$  (б), электронно-микроскопические изображения поверхности пленки никеля (в), композита  $\text{Ni-MoO}_3$  (г), композита никель-частицы типа «ядро  $\text{MoO}_3$ –оболочка  $\text{SiO}_2$ », оболочка получена адсорбцией  $\text{SiO}_2$  (д), досаждением  $\text{SiO}_2$  в течение 30 мин (е)

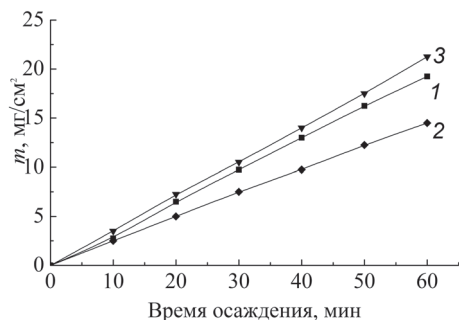


Рис. 3. Кинетические кривые для процесса электрохимического осаждения никеля (1), композита Ni-MoO<sub>3</sub> (2), композита Ni-частицы типа «ядро MoO<sub>3</sub>-оболочка SiO<sub>2</sub>» (3) (оболочка получена адсорбцией SiO<sub>2</sub>)

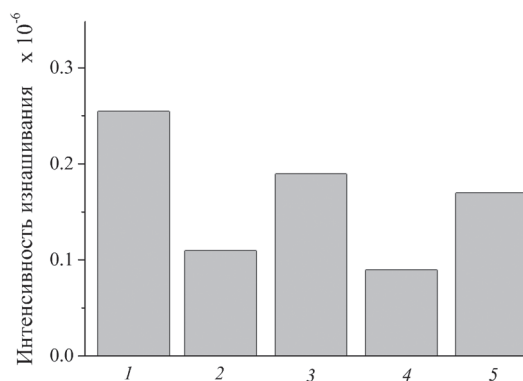


Рис. 4. Интенсивность изнашивания для гальванического никеля (1) и композитов, полученных путем соосаждения никеля с частицами триоксида молибдена (2), диоксида кремния (3), частицами типа «ядро MoO<sub>3</sub>-оболочка SiO<sub>2</sub>» (4, 5); оболочка получена адсорбцией SiO<sub>2</sub> (4), осаждением SiO<sub>2</sub> в течение 30 мин (5)

ческого никеля), что, по-видимому, связано с формированием более компактной металлической матрицы в присутствии частиц MoO<sub>3</sub> (ядро) – SiO<sub>2</sub> (оболочка).

Результаты трибологических исследований (рис. 4) свидетельствуют о том, что существенное (до 3 раз) повышение износостойкости гальванического никеля наблюдается в случае его соосаждения с частицами MoO<sub>3</sub>, на поверхность которых осаждена тонкая (адсорбционная) пленка SiO<sub>2</sub>. В то же время скорость износа композитов, полученных путем соосаждения никеля с частицами MoO<sub>3</sub>, полностью капсулированными с помощью силикатных оболочек, лишь несколько меньше скорости износа пленок гальванического никеля. Резкое повышение износостойкости в результате инкорпорирования частиц MoO<sub>3</sub> слоистого строения можно объяснить антифрикционными свойствами, которые они придают поверхности композиционного покрытия [6]. По мере увеличения герметичности силикатной оболочки теряются возможности для реализации редокс-механизма соосаждения с матричным металлом, в результате чего эффективность вращающихся оксидных частиц в никелевое покрытие снижается и создаются возможности для развития абразивного износа.

**Заключение.** Таким образом, контролируемое осаждение силикатных оболочек на частицы MoO<sub>3</sub> позволяет, с одной стороны, блокировать дефекты на оксидной поверхности, подавляя растворение частиц и обеспечивая стабилизацию суспензионных электролитов, а с другой – управлять механизмом осаждения композита и, как результат, его морфологией и износостойкостью.

### Литература

1. Hovestad A., Janssen L. J. J. // J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 25. P. 519–527.
2. Musiani M. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 3397–3402.
3. Свиридова Т. В. Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск, 2012. – 272 с.
4. Vidrine A. B., Podlaha E. J. // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31. P. 461–468.
5. Wang L. M. // Appl. Electrochem. 2008. Vol. 38. P. 245–249.
6. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. // J. Solid-State Electrochem. 2012. P. 3799–3803.
7. 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.
8. Modern electroplating / ed. by F. A. Lowenheim. NY, 1974. – 802 p.
9. Vukosovich M. S., Farr J. P. G. // Polyhedron. 1986. Vol. 5. P. 551–559.

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

sviridov@bsu.by

### ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION OF NICKEL AND MOLYBDENUM TRIOXIDE WITH CONTROLLED REDOX-ACTIVITY

#### Summary

It is shown that the redox-activity of dispersed molybdenum trioxide can be controlled by deposition of silica onto the surface of oxide particles. The redox-activity of the core-shell type particles obtained governs the mechanism of incorporation of second-phase particles into the metal matrix. This, in turn, affects the surface morphology as well as tribological and corrosion resistance properties of the metal-matrix composites obtained.