Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственный университет, 2016

УДК 621.357.7

САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ В ВИДЕ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ – НОСИТЕЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов, А.В. Капариха
Белорусский государственный университет
Республика Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, д. 14
logvinovich2357@gmail.com

Аннотация: В работе продемонстрирована возможность электрохимического синтеза металл-матричных композитов на основе никеля, объемно допированных дисперсным оксидом вольфрама, способным выступать в роли дозатора инкорпорированных веществ различного функционального назначения.
Ключевые слова: *металл-матричные композиты, триоксид вольфрама, электрохимический синтез, электрохимические никелевые покрытия, бензотриазол, коррозионная устойчивость*

Отмечающееся в последнее время ужесточение технико-экономических требований к разрабатываемым конструкционным материалам способствует смещению тенденций в современном материаловедении в направлении получения многокомпонентных и многофункциональных систем. К материалам такого рода, позволяющим путем объемного сочетания нескольких традиционных компонентов в рамках единой системы получать супераддитивный эффект, можно отнести композиты (в том числе электрохимические).

Несмотря на многочисленные исследования в области электрохимического получения композиционных материалов, процессы их формирования до настоящего времени во многом остаются малоразработанной областью электрохимии и, несмотря на большие потенциальные возможности, электрохимические композиционные материалы находят зачастую ограниченное применение. Это обусловлено как трудностями разработки относительно дешевого и нетрудоемкого синтеза нано- и микроструктурированных дисперсных фаз, так и сложностями долговременной их стабилизации в растворах электрохимического осаждения металлов, а также невозможностью надежного предсказания свойств композиционных материалов при инкорпорировании в объем металла дисперсных частиц различной природы.

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности создания дисперсных структур интеркаляционного типа «триоксид вольфрама – антикоррозионный агент», исследование возможности соосаждения полученных интеркалятов с гальваническим никелем и

изучение защитно-коррозионных свойств получаемых при этом наноструктурированных композитов.

Металл-матричные композиты осаждали из суспензий на основе стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава: $NiSO_4 - 200$ г/л, $NiCl_2 - 50$ г/л, $H_3BO_3 - 35$ г/л, дисперсный $WO_3 - 35$ г/л, pH – $4,5-5,5$. Композитные пленки типа «никель – триоксид вольфрама» получали в электролитической ячейке при фиксированном напряжении 5 В. Плотность катодного тока составляла 2 А/дм^2. При осаждении композитных пленок в качестве подложки использовали медную фольгу. Роль анода выполнял никелевый электрод.

В качестве фазы внедрения при формировании металл-матричных композитов использовали дисперсный триоксид вольфрама, синтезированный по сольвотермической технологии [1] из вольфрамовой кислоты, которую получали из водных растворов вольфрамата натрия по ионообменной методике с использованием сильнокислотного катионита КУ–2 в Н–форме. Свежеполученная дисперсная оксид-вольфрамовая фаза после высушивания помещалась в спиртовой раствор бензотриазола (содержание последнего в растворе составляло $0,1$ %) и выдерживалась в течение $1-3$ суток. Бензотриазол (БТА) был выбран в качестве интеркалируемого вещества поскольку, как известно [2], является эффективном ингибитором коррозии металлов. Количество бензотриазола, интеркалированного в объем дисперсного оксида вольфрама, не превышало 8 масс. %.

Коррозионную устойчивость электрохимически сформированных композитных пленок оценивали по результатам гравиметрических коррозионных испытаний, проводимых в среде $0,5$ М раствора H_2SO_4 при температуре $70^\circ C$.

Износостойкость композитных пленок оценивали по потере массы образца в условиях сухого трения при нагрузке $1,1$ кг/см^2 в течение 2 часов (площадь дорожки трения – $1,8$ см^2).

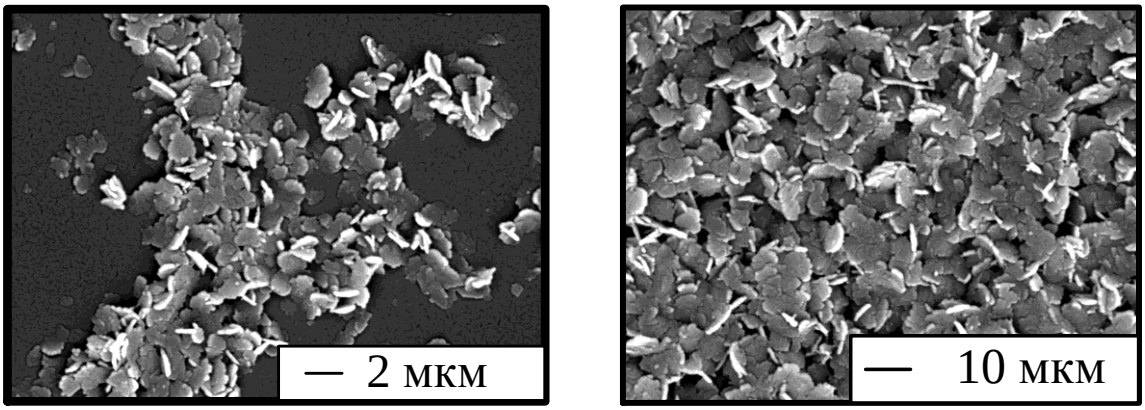
Исследование морфологии поверхности композитов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа *LEO-1420* и с помощью атомно-силовой микроскопии (микроскоп *NT-206*).

Рентгенографическое исследование (дифрактометр *HZG-4A Carl Ceiss (Jena)*, проводимое с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 0,1540562$ нм) и CoK_α-излучения ($\lambda = 0,1788965$ нм), применяли для изучения фазового состава дисперсного оксида.

Исследование электрохимических процессов, протекающих в растворах электролитов никелирования, а также в суспензиях, используемых для осаждения композитных пленок, было выполнено с

использованием потенциостата *Autolab PGSTAT 101*. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный и платиновый электроды соответственно.

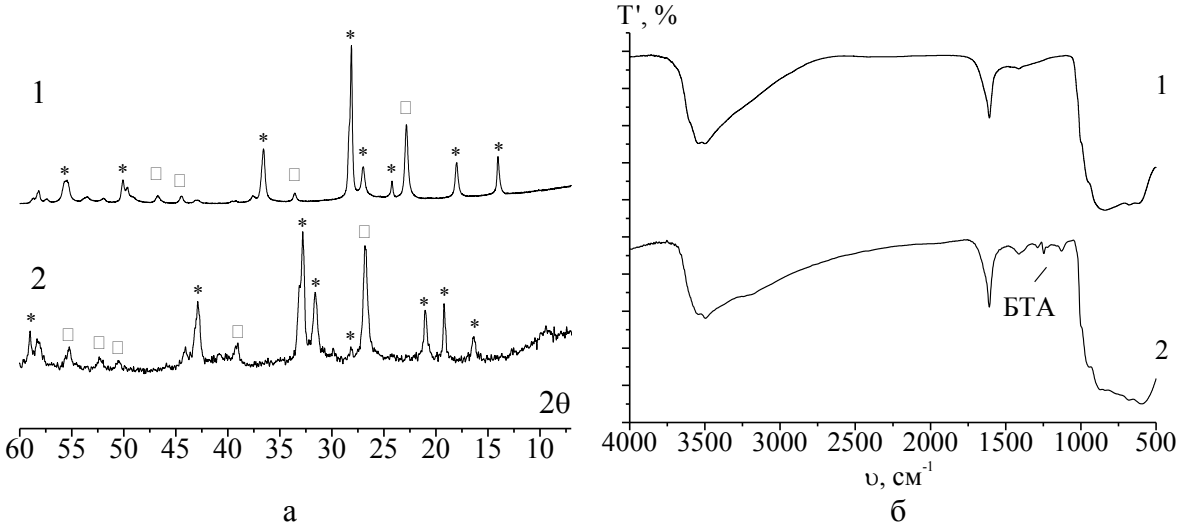
По данным электронно-микроскопического исследования частицы используемого в качестве фазы внедрения триоксида вольфрама представляли собой пластинчатые образования со средними размерами 1,8 мкм (ультрадисперсный триоксид вольфрама) и 11,3 мкм (микродисперсный триоксид вольфрама) (см. рис. 1).



а б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (сканирующая электронная микроскопия) ультра- (а) и микродисперсного (б) триоксида вольфрама.

По результатам рентгеноструктурного исследования дисперсные оксид-вольфрамовые фазы представляли собой смесь безводного триоксида вольфрама и его частично гидратированной формы (см. рис. 2).

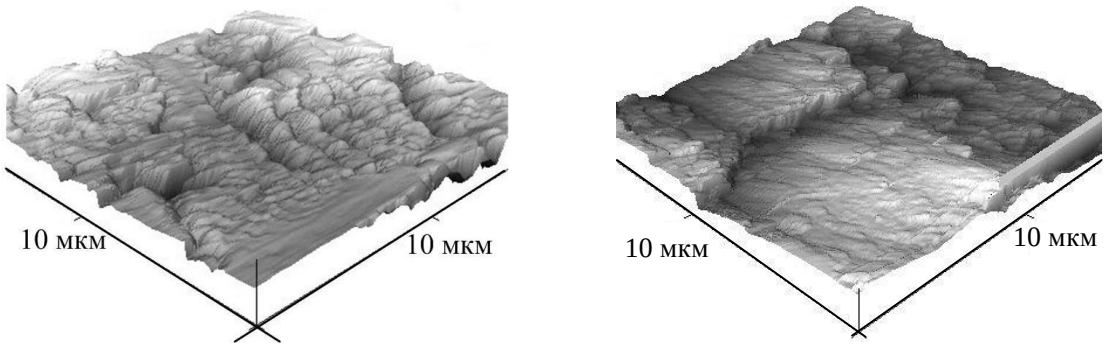


а б

Рис. 2. Рентгенограмма (а) (* – $WO_3 \cdot xH_2O$, □ – WO_3) и ИК-спектр (б) оксид-вольфрамовой фазы до (1) и после (2) интеркаляции бензотриазола.

Интеркаляция бензотриазола в объем дисперсного триоксида вольфрама не вызывает существенной трансформации рентгенограммы и ИК-спектра (см. рис. 2), что можно рассматривать как доказательство отсутствия химического взаимодействия между фазами бензотриазола и оксида. В то же время, на ИК-спектре появляется дополнительный пик в области около $1240-1250$ см$^{-1}$, являющийся характеристическим для индивидуального бензотриазола. Пики рентгенограммы триоксида вольфрама при допировании его бензотриазолом сдвигаются в область больших углов при незначительном увеличении площади, что может косвенно указывать на присутствие в кристаллической структуре оксида интеркалята, химически несвязанного с оксидной матрицей.

Добавление в электролит никелирования дисперсного триоксида вольфрама и проведение электролиза приводит к формированию на катоде композиционного покрытия. При этом шероховатость композитных пленок с оксид-вольфрамовыми частицами выше для композитов с ультрадисперсным WO_3 (средняя высота отклонения профиля поверхности составляет 635 нм) и с микродисперсным WO_3 (аналогичный показатель составляет 705 нм), чем шероховатость индивидуального никеля (средняя высота отклонения профиля поверхности – 202 нм) – см. рис. 3.



а б

Рис. 3. Трехмерные изображение, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии для индивидуального никеля (а) и композитных пленок $Ni-WO_3$ (б).

Результаты ускоренных коррозионных испытаний показали, что инкорпорирование в никелевую матрицу частиц триоксида вольфрама приводит к незначительному росту коррозионной устойчивости никелевой матрицы (см. Таблицу 1). Инкорпорирование триоксида вольфрама в никелевые покрытия позволяет снизить среднюю скорость коррозии со значений $4,6$ мг/см^2·ч, характерных для индивидуального никеля, до $2,8$ мг/см^2·ч.

Допирование дисперсного оксид вольфрама бензотриазолом позволяет дополнительно увеличить коррозионную устойчивость

композитов «никель – триоксид вольфрама». Коррозионная устойчивость таких композитов в 2 раза выше по сравнению с устойчивостью к коррозии индивидуального гальванического никеля.

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний композитов $Ni-WO_3$

Содержание оксида в электролите, г/л	Содержание оксида в композите, масс. %	Убыль массы образца, мг/см^2				Скорость коррозии, мг/см^2·ч				Средняя скорость коррозии, мг/см^2·ч
		15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	
Ni										
0	0	1,2	2,1	4,5	9,6	4,8	4,2	4,5	4,8	4,6
Ni – ультра – WO_3										
0,5	1,7	0,7	1,6	2,8	6,4	2,8	3,2	2,8	3,2	3,0
Ni – ультра – WO_3 – БТА										
0,5	1,5	0,7	1,3	2,8	6,0	2,8	2,6	2,8	3,0	2,8
Ni – микро – WO_3										
0,5	2,4	0,8	1,2	2,6	5,6	3,2	2,4	2,6	2,8	2,8
Ni – микро – WO_3 – БТА										
0,5	2,5	0,6	1,3	2,4	5,2	2,4	2,6	2,4	2,6	2,5

Результаты трибологических испытаний показали, что гальванический никель, объемно допированный дисперсным триоксидом вольфрама, демонстрирует значительный рост износостойкости (см. рис. 4).

Рис. 4. Результаты трибологических испытаний в условиях сухого трения для индивидуального никеля и никеля, объемно-допированного дисперсным триоксидом вольфрама.

Следует отметить, что размерные характеристики частиц триоксид-вольфрамовой фазы незначительно влияют на износостойкость композитов. Износостойкость композитов $Ni-WO_3$ превышает соответствующий показатель для индивидуального никеля в $5{,}5$ раз и дополнительно увеличивается (до 6 раз и выше) в случае композитов $Ni-WO_3-БТА$, что может быть связано с подавлением процессов трибокоррозии в условиях окислительного изнашивания.

Данные микротрибологического исследования, выполненного с помощью атомно-силовой микроскопии, показывают, что инкорпорирование в матричный металл частиц триоксида вольфрама приводит к снижению коэффициента трения со значений $1{,}1$ (для индивидуального никеля) до $0{,}8$ (для композита $Ni-WO_3$). Последнее обстоятельство может быть связано с выраженно ламеллярной структурой триоксида вольфрама, придающей поверхности композита антифрикционные свойства.

Библиографический список:

1. **Свиридова, Т.В.** Электрохимический синтез металл-матричных композитов на основе дисперсных частиц MoO_3/WO_3 со структурой «ядро-оболочка» / Т.В. Свиридова, А.С. Логвинович, Д.В. Свиридов // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59. – № 2. – 5 с.

2. **Логвинович, А.С.** Электрохимический синтез металл-матричных нанокомпозитов на основе слоистых оксидов – носителей ингибиторов коррозии / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов, Т.М. Якименко // Свиридовские чтения: сборник статей. – Минск: БГУ. – 2016. – Вып. 12. – С. 89-96.

3. **Sviridova, T.V.** Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal–matrix composites on their basis / T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V Sviridov. In book: Molybdenum: characteristics, production and applications. – New York: Nova Science Publishers, 2012. – P. 147-179.