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 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании 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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 621.357.7

**МИКРОТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ФУНКЦИИ
НАНОКОНТЕЙНЕРОВ**

А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов, А.В. Капариха
Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, проспект Независимости, 4
logvinovich2357@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.278

Аннотация: В работе представлены результаты микротрибологического исследования металл-матричных композитов «никель – слоистый оксид молибдена, выступающий в роли носителя молекул антикоррозионного агента».

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, микротрибология, металл–матричные композиты, триоксид молибдена, электрохимические никелевые покрытия, бензотриазол, контейнерные системы.

Создание материалов, способных выдерживать длительные механические нагрузки, в настоящее время является одной из приоритетных задач, стоящих перед современными химиками-материаловедами. Получить такого рода системы удастся при переходе от традиционных однокомпонентных материалов к их композиционным аналогам, которые позволяют в рамках одной системы совместить различные по природе вещества (например, эластичную металлическую матрицу и твердые частицы дисперсной фазы).

Дополнительные возможности по целенаправленному конструированию высокопрочных материалов открываются при использовании в качестве дисперсной фазы частиц оксидов переходных металлов, характеризующихся ярко выраженным ламеллярным строением [1]. Такое строение, с одной стороны, обеспечивает придание поверхности металл-матричного композита самосмазывающихся свойств [2]. С другой стороны, можно ожидать, что дисперсные оксиды слоистого строения смогут выступить в качестве контейнерных систем, способных дозированно высвобождать молекулы функциональных соединений (в том числе, и ингибиторов трибокоррозии), придавая поверхности композита самозалечивающиеся свойства [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение микротрибологических характеристик электрохимически сформированных композиционных покрытий «никель – дисперсный триоксид молибдена контейнерного типа».

Электрохимическое осаждение композитных покрытий проводили в электролитической ячейке при фиксированном напряжении 5 В. Плотность катодного тока составляла 2 А/дм². Роль анода выполнял

никелевый электрод. В качестве подложки использовали медную фольгу. Осаждение вели из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава: $NiSO_4$ – 200 г/л, $NiCl_2$ – 50 г/л, H_3BO_3 – 200 г/л, pH 4,5–5,5, в объеме которого был суспендирован дисперсный оксид молибдена (0,5 г/л).

Дисперсный триоксид молибдена был получен сольвотермически [1, 2]. Прекурсором синтеза служила молибденовая кислота, полученная в результате ионного обмена, в которую предварительно был добавлен бензотриазол (БТА) в количестве 15 г/л. Обоснованием выбора бензотриазола, интеркалируемого в межслоевое пространство дисперсного триоксида молибдена, послужил тот факт, что бензотриазол – наиболее часто используемый ингибитор коррозии металлов. Синтезированная таким образом дисперсная оксид-молибденовая фаза подвергалась четырехкратной промывке в дистиллированной воде с целью удаления физически сорбированного бензотриазола. По данным спектроскопического исследования (спектрофотометр Shimadzu UV-2550), количество бензотриазола в оксидной фазе при этом падало с 61 до 35 масс. %.

Износостойкость композитных пленок оценивали по потере массы образца в условиях сухого трения при нагрузке $1,1 \text{ кг/см}^2$ в течение 2 часов (площадь дорожки трения – $1,8 \text{ см}^2$). Микротрибологическое исследование было выполнено с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 в контактно-статическом режиме трибометрической линии с увеличенной нагрузкой (в качестве зонда использовался шарик из сплава ВК6 диаметром 700 мкм, число циклов – 500), и исходя из торсионного закручивания кантилевера в результате контакта с поверхностью. Исследование морфологии поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 и атомно-силового микроскопа NT-206 в режиме сканирования.

По данным рентгенографического исследования (дифрактометр HZG-4A Carl Zeiss (Jena), синтезированная триоксид-молибденовая фаза представляла собой смесь гексагонального MoO_3 и его моноклинного дигидрата $MoO_3 \cdot 2H_2O$. Признаки фазы бензотриазола зафиксированы не были. В то же время анализ рентгенограмм допированного оксида молибдена свидетельствует о симбатном сдвиге всех рефлексов в сторону больших углов, что наряду с отсутствием признаков индивидуальной фазы интеркалята может рассматриваться как косвенное доказательство интеркалирования бензотриазола в межслоевое пространство оксид-молибденовой фазы без нарушения исходной кристаллической структуры последней.

С другой стороны, присутствие бензотриазола в оксид-молибденовой матрице проявляется в ИК-спектре (см. рис. 1). Основная линия, характерная для бензотриазола в данном случае не сдвинута, что указывает на то, что его молекулы, входящие в оксидную матрицу, не претерпевают химического связывания.

Рис. 1. ИК-спектр и электронно-микроскопическое изображение частиц дисперсного триоксида молибдена, допированного бензотриазолом.

По результатам исследования, выполненного с помощью атомно-силовой микроскопии, шероховатость поверхности никеля при внедрении в его объем частиц триоксида молибдена увеличивается (см. рис. 2), что закономерно проявляется в росте значений среднего отклонения профиля поверхности. На поверхности композита отчетливо фиксируются подъемы, по форме соответствующие частицам инкорпорированной оксид-молибденовой фазы.

С другой стороны, по данным выполненного рентгенографического исследования внедрение частиц дисперсного триоксида молибдена в металлическую матрицу не нарушает внутренней организации последней. Как и в случае индивидуального электрохимически сформированного никеля, никелевая матрица композитов характеризуется размером областей когерентного рассеяния, не превышающим 7 нм, что позволяет отнести композиты к классу нанокомпозитов.

Выполненное комплексное трибологическое исследование показало, что инкорпорирование дисперсного триоксида молибдена в пленки никеля приводит к формированию износостойких покрытий (износостойкость композитов превышает соответствующий показатель для пленок никеля в 4,5 раз), относящихся к разряду самосмазывающихся (коэффициент трения для композитов, по данным микротрибологического исследования,

составляет 0,87 – см. рис. 3).

Рис. 2. 3D-изображения поверхности электрохимически сформированного никеля (а) и композита « $Ni-MoO_3$: бензотриазол» (б).

Рис. 3. Данные микротрибологического исследования индивидуального никеля (а) и композитных пленок $Ni-MoO_3$ (б), dZ – разность величин нормального отклонения зонда при прямом и обратном ходе, COF – коэффициент трения.

Следует отметить, что присутствие в оксид-молибденовой фазе интеркалированных молекул антикоррозионного агента кардинальным образом изменяет механизм трибологического поведения никелевого гальванического покрытия. Так, если основной фактор износа индивидуального никеля, как показало микротрибологическое исследование (см. рис. 4), – трибокоррозия, результатом чего является практически линейное нарастание оксида на металлической поверхности, то в случае композитов « $Ni-MoO_3$: бензотриазол» процесс окислительного изнашивания оказывается в существенной степени подавленным вследствие дозированного высвобождения молекул антикоррозионного агента из внутренних слоев дисперсного оксида. Последнее обстоятельство обуславливает длительный эффект, выражающийся в замедлении темпов трибокоррозии и подавлении процессов поверхностного формирования оксида никеля.

Рис. 4. Перемещение дна трека зонда атомно-силового микроскопа вдоль координаты Z для индивидуального никеля (а) и композитных пленок « $Ni-MoO_3$: бензотриазол» (б), АВ – направление трека движения зонда.

Таким образом, выполненные исследования продемонстрировали перспективность использования оксидов переходных металлов в качестве контейнерных систем – носителей функциональных соединений, что принципиальным образом влияющих на свойства металл-матричных композитов, получаемых на их основе.

Библиографический список:

1. **Sviridova, T.V.** Electrochemical growing of $Ni-MoO_3$ nanocomposite coatings via redox mechanism / T.V. Sviridova, A.S. Logvinovich, D.V. Sviridov // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 319. – P. 6-11.
2. **Jovilet, J-P.** Metal oxide chemistry and synthesis: From solution to solid state / J-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage. – New York: John Wiley & Sons Ltd., 2000. – 338 p.
3. **Gershinsky, G.** Electrochemical and spectroscopic analysis of Mg^{2+} intercalation into thin film electrodes of layered oxides: V_2O_5 and MoO_3 / G. Gershinsky, H.D. Yoo, Y. Gofer, D. Aurbach // Langmuir. – 2013. – V. 29. – I. 34. – P. 10964-10972.