

УДК 621.357.7

## МИКРОТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ФУНКЦИЮ НАНОКОНТЕЙНЕРНЫХ СТРУКТУР

А. С. ЛОГВИНОВИЧ<sup>1)</sup>, Т. В. СВИРИДОВА<sup>1)</sup>, Д. В. СВИРИДОВ<sup>1)</sup>, А. В. КАПАРИХА<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

С использованием электрохимического соосаждения никеля и дисперсного триоксида молибдена слоистого строения получены металл-матричные композиты, в которых фаза внедрения может играть роль контейнера, удерживающего во внутреннем объеме интеркалированные органические соединения. Показано, что интеркаляция бензотриазола (ингибитора коррозии) в межслоевое пространство оксида обеспечивает эффективное подавление трибокоррозии никелевой матрицы.

**Ключевые слова:** металл-матричные композиты; триоксид молибдена; бензотриазол; микротрибология; атомно-силовая микроскопия; контейнерные системы.

**Благодарность.** Работа выполнена частично в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17PM-073).

## MICROTRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF METAL-MATRIX NANOCOMPOSITES BASED ON THE NANOCONTAINER-LIKE LAYERED OXIDES

A. S. LOGVINOVICH<sup>a</sup>, T. V. SVIRIDOVA<sup>a</sup>, D. V. SVIRIDOV<sup>a</sup>, A. V. KAPARIKHA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

The electrochemical codeposition of nickel with the dispersed molybdenum oxide of layered structure yields metal-matrix composites in which the second phase is capable to play a role of container retaining organics in its internal volume. It is shown that the intercalation of benzotriazole (a well-known corrosion inhibitor) into the interlayer volume of MoO<sub>3</sub> ensures an effective suppression of tribocorrosion of matrix metal.

**Key words:** metal-matrix composites; molybdenum trioxide; benzotriazole; microtribology; atomic-force microscopy; container systems.

**Acknowledgements.** The work was carried partially out within the framework of the Belarusian Republican for Foundation for Fundamental Research project (grant No. X17PM-073).

### Образец цитирования:

Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В., Капариха А. В. Микротрибологическое поведение металл-матричных наноконтейнерных структур на основе слоистых оксидов, выполняющих функцию наноконтейнерных структур // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 54–60.

### For citation:

Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sviridov D. V., Kaparikha A. V. Microtribological behavior of metal-matrix nanocomposites based on the nanocontainer-like layered oxides. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 54–60 (in Russ.).

### Авторы:

**Александр Сергеевич Логвинович** – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. В. Свиридова.

**Татьяна Викторовна Свиридова** – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

**Дмитрий Вадимович Свиридов** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

**Алексей Владимирович Капариха** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета.

### Authors:

**Alexander S. Logvinovich**, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

logvinovich2357@gmail.com

**Tatsiana V. Sviridova**, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

**Dmitri V. Sviridov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

**Alexei V. Kaparikha**, PhD (chemistry); leading researcher at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

logvinovich2357@gmail.com

## Введение

Использование дисперсных оксидов ламеллярного строения (в частности, триоксида молибдена гексагональной модификации) в качестве фазы внедрения для электрохимического осаждения металл-матричных композитов открывает возможность получения антифрикционных покрытий, способных выдерживать значительные механические нагрузки и функционировать при высоких температурах [1; 2]. В то же время указанные оксиды слоистого строения за счет образования интеркалятов органических соединений могут выступать в качестве контейнерных систем, способных дозированно высвобождать инкапсулированные в межплоскостных пространствах функциональные соединения (в том числе ингибиторы коррозии), что должно обеспечить подавление коррозии матричного металла в режиме отрицательной обратной связи. Это, в свою очередь, может создать условия для подавления трибокоррозии при высоких механических нагрузках.

Целью настоящей работы является микротрибологическое исследование электрохимически осажденных композиционных покрытий никель – дисперсный триоксид молибдена, в которых оксидная фаза внедрения в силу присущего ей слоисто-канального строения способна выполнять функцию наноконтейнерной системы – депо для ингибиторов коррозии.

## Методика эксперимента

Электрохимическое осаждение композитных покрытий проводили в электролитической ячейке при фиксированной плотности катодного тока  $2 \text{ А/дм}^2$ . В качестве подложки использовали медную фольгу. Роль анода играл никелевый электрод. Осаждение вели из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава:  $\text{NiSO}_4$  (200 г/л),  $\text{NiCl}_2$  (50 г/л),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (200 г/л), pH 4,5–5,0, в котором был суспендирован дисперсный оксид молибдена (0,5 г/л).

Дисперсный триоксид молибдена получен с использованием сольвотермического метода [3]. При этом прекурсором служила молибденовая кислота (получена путем ионного обмена), в которую в качестве инкапсулируемого ингибитора коррозии был добавлен бензотриазол (БТА) в количестве 15 г/л. Синтезированная таким образом дисперсная оксид-молибденовая фаза, содержащая интеркалированный БТА, многократно промывалась в дистиллированной воде в целях удаления физически сорбированного БТА. По данным спектроскопического исследования, количество БТА в оксидной фазе при этом падало с 61 до 35 мас. %.

Анализ морфологии поверхности полученных композитных покрытий выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (Германия) и атомно-силового микроскопа NT-206 (Беларусь) в режиме сканирования. Кроме того, микротрибологическое исследование проводилось с применением атомно-силового микроскопа в контактно-статическом режиме трибометрической линии (в качестве зонда использовался шарик из сплава ВК6 диаметром 700 мкм, количество циклов прочерчивания линии достигало 500), а также исходя из торсионного закручивания кантилевера в результате контакта с изучаемой поверхностью.

Общую износостойкость пленок осажденного металл-матричного композита устанавливали по потере массы образца в условиях сухого трения при нагрузке  $1,1 \text{ кг/см}^2$  в течение 2 ч (площадь дорожки трения составляла  $1,8 \text{ см}^2$ ).

Коррозионную устойчивость композитных пленок оценивали по результатам гравиметрических коррозионных испытаний, проведенных в среде 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поляризационные кривые и спектры импеданса в контакте с коррозионной средой получены с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (Нидерланды) с функцией спектрометра электрохимического импеданса.

## Результаты исследований и их обсуждение

По данным рентгенографического исследования, триоксид-молибденовая фаза, синтезированная в присутствии БТА, представляла собой смесь гексагонального  $\text{MoO}_3$  и его моноклинного дигидрата  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , причем в дифрактограммах наблюдался сдвиг всех рефлексов в сторону больших углов как следствие интеркалирования бензотриазола в межслоевое пространство фазы без нарушения кристаллической структуры оксида-носителя. В то же время в соответствии с ИК-спектроскопией (рис. 1) основные частоты колебаний для БТА (в частности, валентные колебания  $\nu(\text{CN})$  в области  $1210 \text{ см}^{-1}$ ) при интеркаляции в  $\text{MoO}_3$  практически не изменяются и, значит, внедрение БТА в оксидную матрицу не сопровождается химическим связыванием ингибитора в межслоевом объеме. Электрохимическое соосаждение никеля и триоксида молибдена приводит к формированию металл-матричного композита, содержащего до 0,7 мас. % оксида [4]. При этом внедрение частиц оксидной фазы в металлическую

матрицу не влияет на кристаллизацию металла и не приводит к изменению размеров областей когерентного рассеяния, которое, как и в случае исходного гальванического никеля, составляет 7 нм, что позволяет отнести композиты Ni-MoO<sub>3</sub> к нанокompозитам.

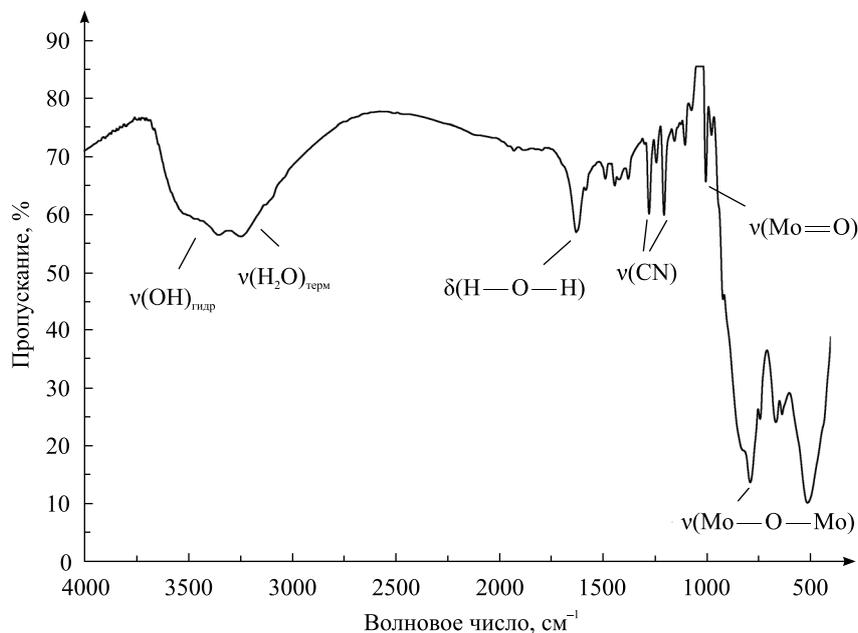


Рис. 1. ИК-спектр частиц дисперсного триоксида молибдена, допированного БТА.

$\nu(\text{OH})_{\text{гидр}}$  – частота колебаний для гидратной воды;  
 $\nu(\text{OH})_{\text{терм}}$  – частота колебаний для терминальных гидроксильных групп  
 Fig. 1. IR spectra of dispersed molybdenum trioxide doped with benzotriazole.  
 $\nu(\text{OH})_{\text{гидр}}$  is the frequency of oscillations of hydration water;  
 $\nu(\text{OH})_{\text{терм}}$  – frequency of oscillations for terminal hydroxyl groups

Результаты исследований, выполненных методом атомно-силовой микроскопии, свидетельствуют о том, что шероховатость поверхности никеля при внедрении в его объем частиц триоксида молибдена повышается (рис. 2) и среднее отклонение профиля поверхности увеличивается с 432,8 до 648,8 нм. При этом новые структурные элементы, формирующие поверхность, по размеру и форме соответствуют частицам инкорпорированной оксид-молибденовой фазы. Такая морфология поверхности обусловлена протеканием процесса осаждения по редокс-механизму [1; 2; 5], обеспечивающему перелокализацию данного процесса непосредственно на оксид-молибденовую фазу и эффективное инкапсулирование частиц оксида матричным металлом.

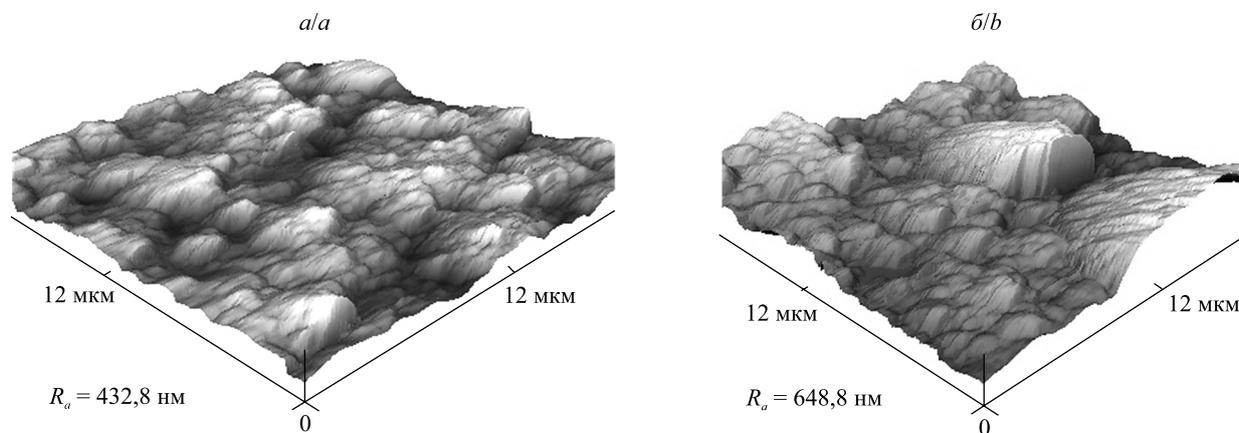


Рис. 2. 3D-изображения поверхности гальванически осажденного никеля (а) и электрохимически сформированного композита Ni-MoO<sub>3</sub> : БТА (б)

Fig. 2. AFM images of the surface of galvanic nickel (a) and electrochemically derived Ni-MoO<sub>3</sub> : BTA composite (b)

Выполненное электрохимическое исследование (рис. 3) показало, что переход к композитному покрытию Ni-MoO<sub>3</sub> приводит к снижению эффективности окисления электродной поверхности в кислой коррозионной среде. В свою очередь, согласно гравиметрическим измерениям инкорпорирование частиц триоксида молибдена значительно (5-кратно) снижает скорость коррозии никелевой матрицы. Такое пассивирующее действие инкорпорированной оксид-молибденовой фазы связано прежде всего с тем обстоятельством, что она может выступать в качестве источника молибдат-ионов, обладающих ингибирующим действием [5; 6]. Инкорпорирование в никелевый носитель частиц оксида с интеркалированным бензотриазолом способствует дальнейшему снижению скорости коррозии (см. таблицу) и подавлению эффективности анодного окисления никеля (см. рис. 3), что является результатом действия ингибирующей добавки.

Результаты гравиметрического коррозионного исследования пленок гальванического никеля и композитов на его основе

Results of gravimetric corrosion testing of galvanic nickel films and nickel-based composites

Содержание оксида в электролите, г/л	Содержание оксида в композите, мас. %	Средняя скорость коррозии, мг/(см <sup>2</sup> · ч)
Ni	–	4,6
Ni-MoO <sub>3</sub>	0,7	1,7
Ni-MoO <sub>3</sub> : БТА	0,6	1,4

На рис. 4 видно, что в контакте с коррозионной средой (3 % NaCl) спектр электрохимического импеданса для пленки никеля в координатах Найквиста имеет форму, близкую к правильному полукругу, и описывается простой эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления раствора  $R_s$ , емкости двойного электрического слоя  $C_H$  и включенного параллельно сопротивлению переноса заряда  $R_c$ . Отсутствие деформаций спектра свидетельствует о незначительном вкладе в электрохимические измерения со стороны пассивной пленки на поверхности никеля. Переход к композиту Ni-MoO<sub>3</sub> : БТА сопровождается резким возрастанием величины импеданса, что указывает на снижение эффективности коррозионного процесса. При этом спектр приобретает более сложную форму, которая описывается эквивалентной схемой, включающей в себя дополнительно емкостный ( $C_a$ ) и омический ( $R_a$ ) элементы. Это подтверждает образование поверхностного плотного адсорбционного слоя (с участием сорбирующегося бензотриазола и молибдата, который также способен выступать в качестве ингибитора [5]), обеспечивающего подавление коррозии.

Выполненное комплексное трибологическое исследование (рис. 5) показало, что инкорпорирование дисперсного триоксида молибдена в осадок гальванического никеля обеспечивает формирование износостойких покрытий (износостойкость композитов превышает соответствующий показатель для пленок никеля в 4,5 раза). При этом высокая износостойкость здесь является следствием самосмазывающих свойств, сообщаемых композиту инкорпорированным слоистым оксидом: по данным микротрибологического исследования, коэффициент трения для композитов составляет 0,87 и даже меньше (0,05–0,15 при макроскопическом зондировании [5]), в то время как в случае гальванического никеля, полученного в сопоставимых условиях, значение коэффициента превышает 1 (как в процессе микротрибологических измерений, так и при макроскопическом зондировании).

Микротрибологическое исследование показало, что в случае гальванического никеля в ходе циклического механического воздействия наблюдается постепенное монотонное поднятие дна трека зонда, что свидетельствует о превалирующем значении трибокоррозии в процессе механического износа, сопровождающемся накоплением оксидных продуктов. В то же время в случае инкорпорирования в никель частиц оксида молибдена, содержащих

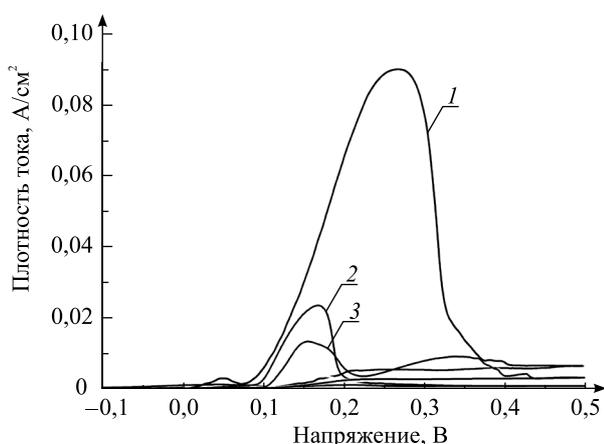


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для пленки гальванического никеля (1), композита Ni-MoO<sub>3</sub> (2), композита Ni-MoO<sub>3</sub> : БТА (3) в 0,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорость развертки потенциала – 2 мВ · с<sup>-1</sup>

Fig. 3. Cyclic voltammograms for galvanic nickel (1), Ni-MoO<sub>3</sub> composite (2), Ni-MoO<sub>3</sub> : BTA composite (3). Electrolyte: 0.5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sweep speed of potential – 2 mV · s<sup>-1</sup>

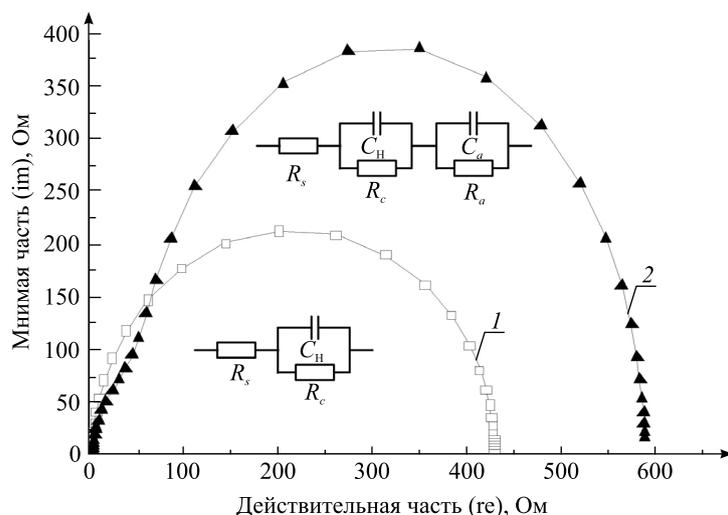


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для пленки гальванического никеля (1) и композита Ni-MoO<sub>3</sub> : БТА (2) в коррозионной среде  
 Fig. 4. Nyquist plots for galvanic nickel film (1) and Ni-MoO<sub>3</sub> : BTA composite (2) in corrosive solution

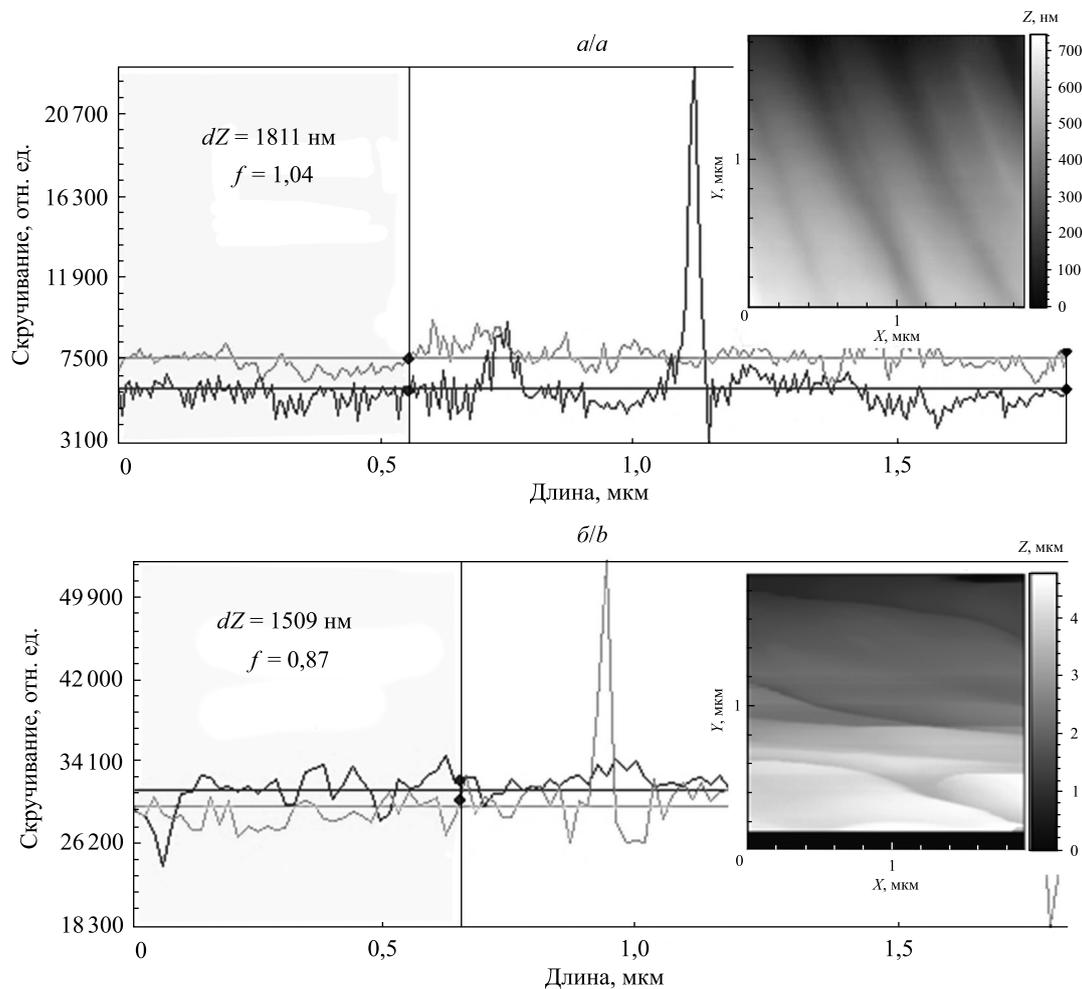


Рис. 5. Результаты микротрибологического исследования гальванического никеля (а) и композитных пленок Ni-MoO<sub>3</sub> : БТА (б):  $dZ$  – разность величин нормального отклонения зонда при прямом и обратном ходе;  $f$  – коэффициент трения. Величина скручивания кантилевера дана в относительных единицах  
 Fig. 5. The results of microtribological study of galvanic nickel (a) and composite films Ni-MoO<sub>3</sub> : BTA (b):  $dZ$  – the difference between the normal deviation of the probe in the forward and reverse mode;  $f$  is the coefficient of friction. The twisting of the cantilever is given in arbitrary units

бензотриазол, механическое окислительное изнашивание подавляется вследствие дозированного высвобождения молекул антикоррозионного агента из частиц слоистого оксида и дно трека в ходе циклирования начинает постепенно заглубляться (рис. 6, б). Результатом действия выделяющегося ингибитора являются замедление трибокоррозии и подавление формирования оксида никеля в пределах дорожки трения.

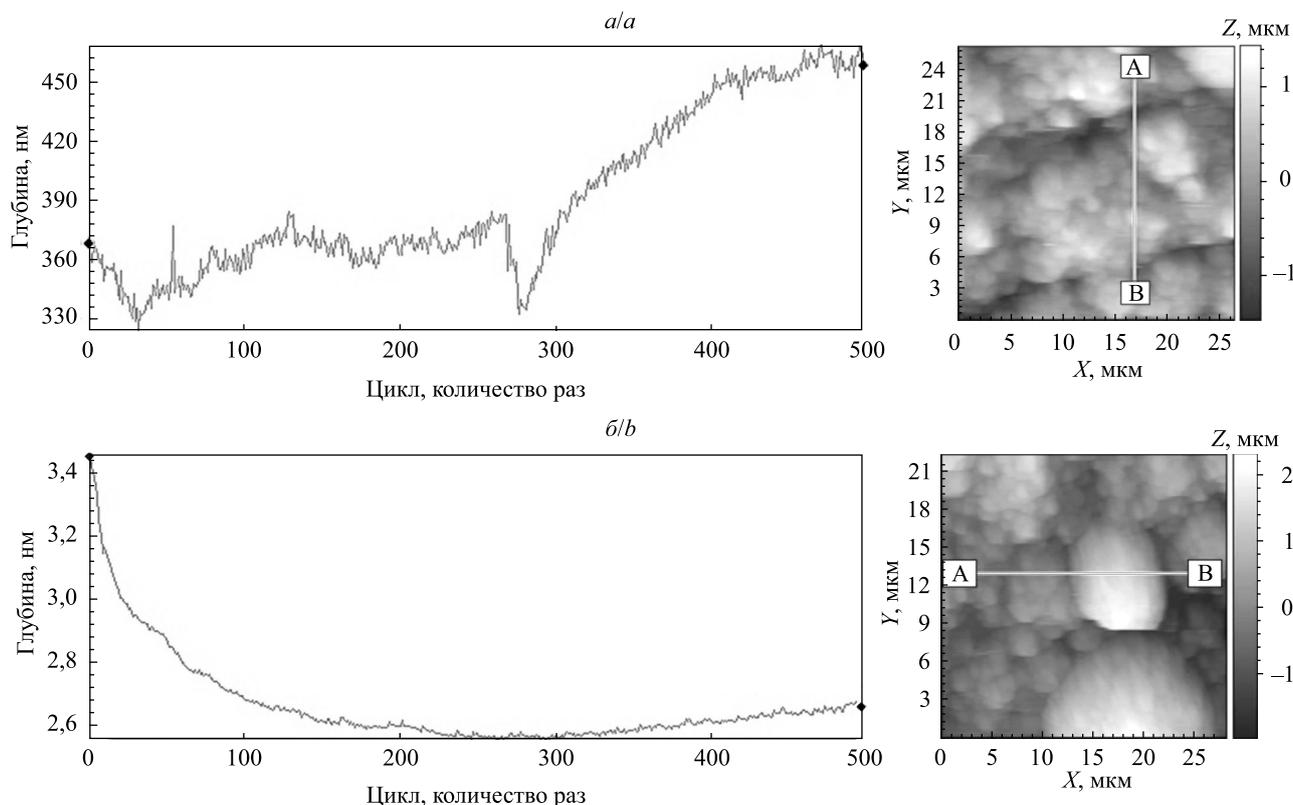


Рис. 6. Изменение положения дна трека зонда атомно-силового микроскопа вдоль координаты Z для гальванического никеля (а) и композитных пленок Ni-MoO<sub>3</sub> : БТА (б).

АВ – направление трека движения зонда

Fig. 6. The evolution of the position of the bottom of AFM probe track along Z-coordinate for galvanic nickel (a) and composite films Ni-MoO<sub>3</sub> : BTA (b). AB is the direction of the track

## Заключение

Выполненное исследование показывает, что внедрение в металлическую матрицу частиц слоистых оксидов, содержащих интеркалированный ингибитор коррозии, позволяет не только повысить коррозионную устойчивость получаемых металл-матричных композитов, но и подавить трибокоррозию, обеспечивая таким образом резкое повышение устойчивости по отношению к механическому износу. Принципиальным является то, что слоистые оксиды, играющие роль контейнерных структур, сохраняют способность сообщать поверхности композита самосмазывающие свойства.

## Библиографические ссылки

1. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Electrochemical synthesis of Ni-MoO<sub>3</sub> composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite // J. Solid State Electrochem. 2012. Vol. 16, issue 12. P. 3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
2. Свиридова Т. В. Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск : БГУ, 2012.
3. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // Molybdenum: Characteristics, Production Applications / ed. by M. Ortiz. New York, 2012. P. 147–179.
4. Свиридова Т. В., Логвинович А. С., Свиридов Д. В. Электрохимическое соосаждение никеля и частиц триоксида молибдена с регулируемой редокс-активностью // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 68–71.
5. Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V. Electrochemical growing of Ni-MoO<sub>3</sub> nanocomposite coatings via redox mechanism // Surf. Coat. Technol. 2017. Vol. 319. P. 6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.41.
6. Igual Muñoz A., Garcia Antón J., Guiñón J. L., et al. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 50. P. 957–966. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.048.

## References

1. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Electrochemical synthesis of Ni-MoO<sub>3</sub> composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16, issue 12. P. 3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
2. Sviridova T. V. [Composition materials: metal-matrix composites]. Minsk : BSU, 2012 (in Russ.).
3. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. *Molybdenum: Characteristics, Production Applications.* New York, 2012. P. 147–179.
4. Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V. Electrochemical codeposition of nickel and molybdenum trioxide with controlled redox-activity. *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus.* 2015. Vol. 59, No. 2. P. 68–71 (in Russ.).
5. Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V. Electrochemical growing of Ni-MoO<sub>3</sub> nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 319. P. 6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.41.
6. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L., et al. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50. P. 957–966. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.048.

Статья поступила в редколлегию 22.11.2017.  
Received by editorial board 22.11.2017.