



СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ ДЛЯ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

А. С. ЛОГВИНОВИЧ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, В. Е. АГАБЕКОВ²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние дисперсий слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия на смазывающие свойства минеральных масел. Показано, что введение в масло дисперсии гексагонального оксида MoO_3 позволяет снизить коэффициент трения в 2 раза (с 0,08 до 0,04), причем при повышении механических нагрузок наблюдается дальнейшее уменьшение коэффициента трения в результате диспергирования оксида, это придает последнему свойства адаптивного лубриканта. Интеркаляция бензотриазола в триоксид молибдена обеспечивает дополнительное снижение механического износа в паре трения вследствие эффективного подавления трибокоррозии.

Ключевые слова: оксид молибдена; оксид вольфрама; оксид ванадия; коэффициент трения; износ.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X19MC-017).

SYNTHESIS OF BENZOTRIAZOLE-INTERCALATED DISPERSIONS OF MOLYBDENUM, TUNGSTEN AND VANADIUM OXIDES FOR TRIBOCHEMICAL APPLICATIONS

A. S. LOGVINOVICH^a, T. V. SVIRIDOVA^a, V. E. AGABEKOV^b, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bInstitute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,
36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus

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

Образец цитирования:

Логвинович АС, Свиридова ТВ, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Синтез интеркалированных бензотриазолом дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия для трибохимических приложений. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:11–16.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-11-16>

For citation:

Logvinovich AS, Sviridova TV, Agabekov VE, Sviridov DV. Synthesis of benzotriazole-intercalated dispersions of molybdenum, tungsten and vanadium oxides for tribochemical applications. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2:11–16. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-11-16>

Авторы:

Александр Сергеевич Логвинович – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Владимир Енокович Агабеков – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; заведующий отделом физикохимии тонкопленочных материалов.

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

Authors:

Aliaksandr S. Logvinovich, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

logvinovich2357@gmail.com

Tatsiana V. Sviridova, doctor of science (chemistry); professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Vladimir E. Agabekov, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry of thin-film materials.

agabekov@ichnm.by

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

sviridov@bsu.by



The effect of dispersed particles of lamellar molybdenum, tungsten and vanadium oxides on the lubrication properties of mineral oil was investigated. It is shown that in the presence of particles of hexagonal molybdenum oxide the coefficient of friction falls two-fold (from 0.08 to 0.04) exhibiting further decrease under high mechanical load, i. e. molybdenum oxide behaves as an adaptive lubricant. The intercalation of benzotriazole into molybdenum oxide ensures additional reduction of mechanical wearing due to suppressing the tribocorrosion.

Keywords: molybdenum oxide; tungsten oxide; vanadium oxide; coefficient of friction; wearing.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X19MC-017).

Введение

Оксиды переходных металлов слоистого строения (гексагональные оксиды молибдена и вольфрама, ксерогель оксида ванадия) представляют собой перспективные антифрикционные материалы, способные обеспечить существенное повышение износостойкости поверхности металлов в условиях сухого трения [1–3]. Отличительной особенностью смазывающих агентов такого рода является высокая химическая стабильность, позволяющая им функционировать в экстремальных условиях (в том числе в окислительных средах) при высоких механических нагрузках. Так, например, покрытия на основе композита Ni-MoO₃, нанесенные на поверхность трущихся пар, сохраняют стабильность и антифрикционные свойства при температуре 500 °С [4]. При этом использование для получения слоистых модификаций оксидов молибдена, вольфрама и ванадия термостимулированной поликонденсации соответствующих оксокислот [5–7] открывает возможность совмещения процессов синтеза оксидного носителя и интеркаляции в межслоевое пространство органических молекул, в частности азолов, способных дополнительно координироваться во внутренних полостях оксидной матрицы с участием атомов азота триазольного кольца [8; 9]. Данный подход позволяет получать интеркаляты со значительным количеством захваченных азолов (до 56 мол. % [9]), которые могут выступать в качестве специфических наноконтейнеров, в том числе содержащих бензотриазол (БТА) – эффективный ингибитор коррозии [8]. Имобилизация контейнерных структур такого рода на металлической поверхности за счет включения в пленки металломатричных композитов обеспечивает не только высокий уровень автономной коррозионной защиты, но и эффективное подавление трибокоррозии [8; 10].

В настоящей работе рассматривается возможность использования дисперсных оксидов переходных металлов, содержащих интеркалированный БТА, в качестве триботехнического агента, способного в составе смазочных материалов обеспечить повышение износостойкости трущихся стальных поверхностей.

Методика эксперимента

Дисперсии оксидов молибдена, вольфрама и ванадия были получены путем поликонденсации 0,2 моль/л водных растворов молибденовой, ванадиевой, вольфрамовой кислот (синтезированы методом ионного обмена), которые инкубировались при 100 °С в течение 4 ч. Получение дисперсных фаз указанных оксидов, интеркалированных БТА, осуществлялось в аналогичных условиях из растворов соответствующих оксокислот, дополнительно содержащих 0,5 г/л БТА. Затем синтезированные дисперсии интеркалированного оксида тщательно отмывались в воде для удаления сорбированного БТА. Средний размер частиц MoO₃, WO₃, MoO₃ : БТА, WO₃ : БТА составил 9–11 мкм, а частиц V₂O₅, V₂O₅ : БТА – 2–4 мкм.

Содержание интеркалированного БТА определялось спектрофотометрически путем растворения оксидной матрицы в смеси аммиака и этанола (1 : 9).

Сопоставление смазывающих свойств дисперсий MoO₃, WO₃, V₂O₅, а также MoO₃ : БТА, WO₃ : БТА, V₂O₅ : БТА проводилось в керосине по величине пятна износа на поверхности пластины из стали 9Х1 под действием шарика из стали 28ХЗСНМВФА (твердость по шкале Роквелла – 58), совершающего возвратно-поступательные движения. Оксидные дисперсии вводились в керосин в количестве 0,01–0,20 мас. %. Измерения коэффициента трения и интенсивности износа в зависимости от номинального давления на площадке контакта в зоне трения выполнялись с использованием в качестве смазки масла И-5А, содержащего оксидный лубрикант в количестве 0,01 мас. %. Интенсивность износа определялась как отношение глубины трека износа к его длине.

Исследование влияния интеркаляции БТА на способность оксидов играть роль антифрикционных материалов было выполнено путем включения оксидных частиц в электрохимически осаждаемую никелевую матрицу-носитель [11] и изучения торсионного взаимодействия кантилевера атомно-силового микроскопа NT-206 (Беларусь) с поверхностью полученного металломатричного композита.



Результаты и их обсуждение

Представленные на рис. 1 и в табл. 1 результаты исследования влияния состава смазывающей фазы на функционирование пары трения свидетельствуют о том, что введение в керосин, используемый в качестве носителя и характеризующийся низкими собственными смазывающими свойствами, даже небольшого количества (0,01 мас. %) дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия приводит к существенному снижению величины износа (выражается в уменьшении размера пятна износа) и радикальному изменению характера деградации рабочей поверхности вследствие предупреждения схватывания и микрорезания – эффектов, ярко проявляющихся на микрофотографиях поверхности образцов, подвергавшихся износу в керосине (см. рис. 1). Наблюдающееся повышение износостойкости обусловлено слоистым строением использованных оксидов [12], ламели которых могут переноситься на трущиеся поверхности, придавая им таким образом самосмазывающие свойства.

Увеличение концентрации оксидов, диспергированных в керосине, приводит к дальнейшему уменьшению размера пятна износа (см. табл. 1). При этом повышение смазывающей способности суспензии оксидов в керосине за счет увеличения концентрации оксидной фазы имеет свои пределы, поскольку при концентрации свыше 1 мас. % наблюдается потеря суспензиями оксидов в керосине агрегативной устойчивости и способности выполнять функцию смазывающего агента. Использование в качестве дисперсной фазы оксидных частиц, содержащих интеркалированный БТА, обеспечивает дополнительное повышение износостойкости за счет подавления трибокоррозии, являющейся одним из ключевых факторов деградации рабочей поверхности. Результаты развития трибокоррозии можно проследить на рис. 1, а.

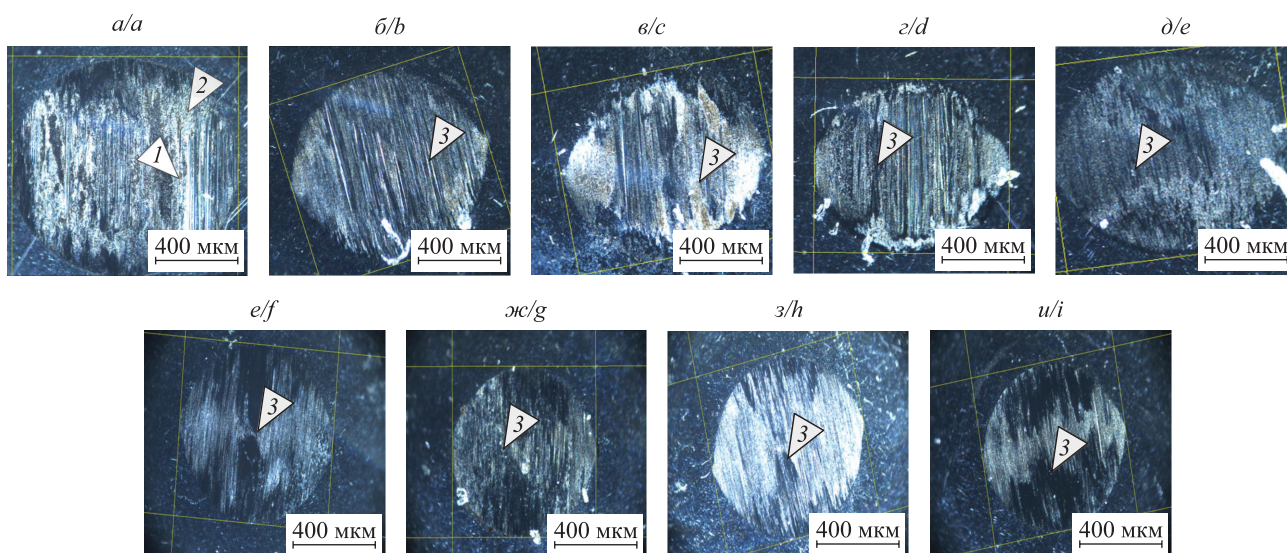


Рис. 1. Микрофотографии пятна износа, образующегося на поверхности стали в среде керосина без добавок (а), а также в среде керосина, содержащего дисперсии MoO_3 (б, в), WO_3 (е), V_2O_5 (з), MoO_3 : БТА (в, д), WO_3 : БТА (ж), V_2O_5 : БТА (и), выполняющих функцию лубрикантов:

1 – признаки трибокоррозии; 2 – признаки схватывания и микрорезания;
3 – малоповрежденная поверхность.

Концентрация оксидной фазы: б, в, е – и – 0,01 мас. %; з, д – 0,1 мас. %

Fig. 1. Microimages of a wear scar formed on the steel surface in bare kerosene (a) and in kerosene containing dispersions of MoO_3 (b, d), WO_3 (f), V_2O_5 (h), MoO_3 : BTA (c, e), WO_3 : BTA (g), V_2O_5 : BTA (i) acting as lubricants:

1 – manifestations of tribocorrosion; 2 – manifestations of grasping and microcutting; 3 – undamaged surface.

Concentration of the oxide phase: b, c, f – i – 0.01 wt. %; d, e – 0.1 wt. %

Указанный эффект наиболее выражен для суспензии MoO_3 : БТА в керосине, что можно объяснить двумя обстоятельствами. С одной стороны, в случае MoO_3 гексагональной модификации создаются наиболее благоприятные условия для интеркаляции БТА в растущую оксидную матрицу, причем молекулы БТА могут располагаться как в межслоевом пространстве, так и в гексагональных каналах оксидной решетки [8], в результате чего обеспечивается высокий уровень интеркаляции (41 мол. %). С другой стороны, при поликонденсационном синтезе WO_3 : БТА возможности по включению органических молекул ограничиваются позиционными ячейками [9], вследствие чего степень интеркаляции



оказывается на порядок меньше (не превышает 5 мол. %). Ограниченные возможности для интеркаляции наблюдаются также при поликонденсационном синтезе V_2O_5 , поскольку механизм захвата молекул БТА в этом случае предполагает замещение молекул координационной воды у линейных оксо-олигомеров еще на стадии, предшествующей формированию оксидных ламелей [10], ввиду чего уровень интеркаляции составляет ≈ 4 мол. %. При этом трибологические исследования, выполненные с использованием никельматричных композитов, свидетельствуют о том, что интеркаляция БТА в V_2O_5 приводит к исчезновению у последнего лубрикационной способности вследствие связывания оксидных ламелей в результате координации БТА и потери их подвижности друг относительно друга (табл. 2). В то же время включение в решетку MoO_3 на порядок большего числа молекул БТА, располагающихся преимущественно в его канальной структуре, в существенно меньшей степени сказывается на лубрикативных свойствах оксида.

Таблица 1

Размер пятна износа, образующегося на поверхности стали при использовании в качестве смазочного материала керосина, содержащего дисперсии MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 : БТА, WO_3 : БТА, V_2O_5 : БТА

Table 1

The size of the wear scar formed on the steel surface in the kerosene containing dispersed MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 : БТА, WO_3 : БТА, V_2O_5 : БТА used as the lubricants

Оксидная дисперсия	Концентрация, мас. %	Диаметр пятна износа, мкм
Без добавок	0	756
MoO_3	0,1	497
	0,2	251
WO_3	0,1	602
V_2O_5	0,1	551
MoO_3 : БТА	0,1	411
WO_3 : БТА	0,1	449
V_2O_5 : БТА	0,1	470

Таблица 2

Значения коэффициента трения для частиц MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 : БТА, WO_3 : БТА, V_2O_5 : БТА, инкорпорированных в пленку никельматричного композита

Table 2

Coefficient of friction for MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 : БТА, WO_3 : БТА, V_2O_5 : БТА particles incorporated in the film of nickel-matrix composites

Композит	Коэффициент трения	Композит	Коэффициент трения
Ni- MoO_3	0,44	Ni- MoO_3 : БТА	2,17
Ni- WO_3	0,61	Ni- WO_3 : БТА	1,89
Ni- V_2O_5	1,95	Ni- V_2O_5 : БТА	4,76

Эффективность функционирования слоистых оксидов в качестве антифрикционного агента демонстрируют результаты, полученные при введении в масло, смазывающее узел трения, дисперсии MoO_3 , характеризующейся наиболее выраженной лубрикативной способностью и одновременно наибольшими возможностями для интеркаляции БТА. Как видно из рис. 2, в присутствии MoO_3 коэффициент трения снижается с 0,08 до 0,04 при давлении в зоне трения 2,5 МПа. Из рис. 2 также следует, что при введении MoO_3 кардинальным образом изменяется зависимость коэффициента трения от величины механической нагрузки: если в случае исходного масла коэффициент трения постепенно возрастает

по мере увеличения механической нагрузки, то при использовании масла, содержащего MoO_3 , наблюдается экстремальная зависимость коэффициента трения с максимумом при 5 МПа, что можно объяснить дальнейшим диспергированием оксида при высоких значениях номинального давления. При этом наличие инкорпорированного БТА, блокирующего развитие трибокоррозии, не сказывается на лубрикативных свойствах слоистого триоксида молибдена (см. рис. 2).

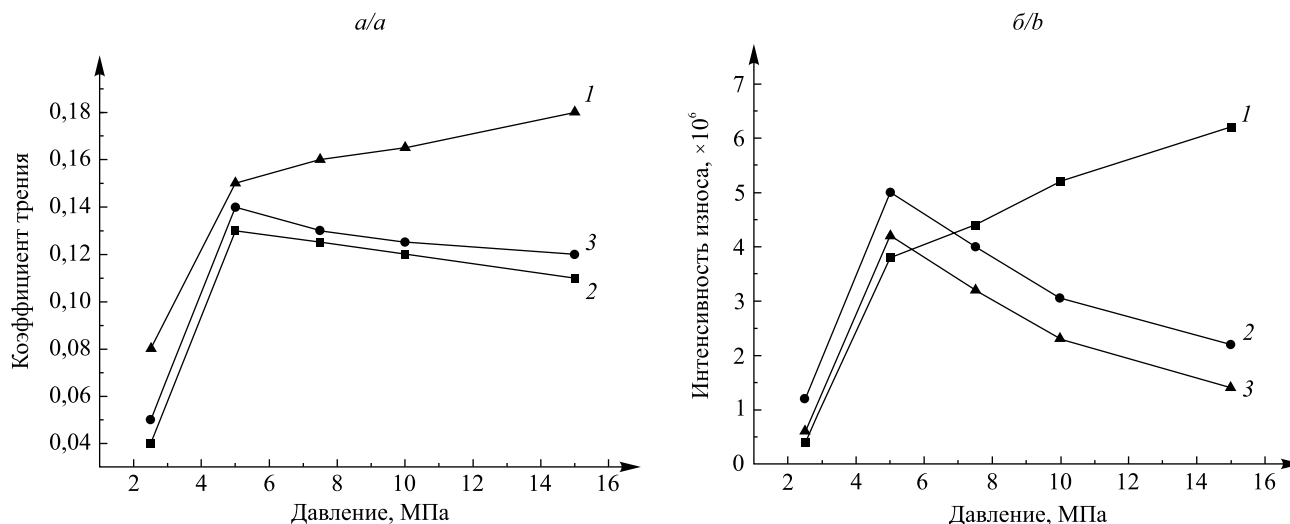


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения (а) и интенсивности износа рабочей поверхности (б) от величины номинального давления на площадке контакта при использовании в качестве смазки масла без добавок (1) и масла, содержащего 0,01 мас. % дисперсного MoO_3 (2) или MoO_3 : БТА (3)

Fig. 2. Dependence of coefficient of friction (a) and wear intensity (b) on the nominal pressure for bare oil (1) and the oil containing 0.01 wt. % MoO_3 (2) or MoO_3 : БТА (3)

Таким образом, дисперсный оксид MoO_3 можно рассматривать в качестве специфического адаптивного лубриканта, способного подстраиваться под величину прилагаемой механической нагрузки.

Заключение

Полученные поликонденсационным методом частицы слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, диспергированные в органической фазе-носителе, в состоянии играть роль эффективного смазывающего агента, что открывает перспективы создания нового типа антифрикционных материалов.

Библиографические ссылки

1. Свиридова ТВ. *Композиционные материалы: металл-матричные композиты*. Минск: БГУ; 2012. 272 с.
2. Свиридова ТВ, Свиридов ДВ, Агабеков ВЕ. Поликонденсационные методы синтеза оксидов переходных металлов и создание на их основе новых катализаторов, металл-матричных композитов и фотолитографических систем. В: Ивашкевич ОА, Свиридов ДВ, Агабеков ВЕ, Асташко ДА, Блохин АВ, Бутовская ГВ и др. *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Свиридов ДВ, редактор. Минск: БГУ; 2016. с. 33–52.
3. Salamiński AE, Zhavnerko GK, Agabekov VE. Tribological behavior of composite Langmuir – Blodgett films of triacontanoic acid. *Surface and Coatings Technology*. 2013;227:62–64. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.024.
4. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Electrochemical synthesis of Ni- MoO_3 composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803.
5. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204.
6. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
8. Logvinovich AS, Sviridova TV, Konstantinova EA, Kokorin AI, Sviridov DV. Solvothermally-derived MoO_3 -benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(26):11131–11136. DOI: 10.1039/D0NJ02326D.
9. Konstantinova EA, Kokorin AI, Logvinovich AS, Sviridova TV, Degtyarev EN, Sviridov DV. EPR study on the intercalation of azoles into transition metal oxides. *Applied Magnetic Resonance*. 2020;51(9–10):1079–1092. DOI: 10.1007/s00723-020-01205-1.



10. Логвинович АС, Свиридова ТВ, Свиридов ДВ, Капариха АВ. Микротрибологическое поведение металл-матричных нанокompозитов на основе слоистых оксидов, выполняющих функцию наноконтейнерных структур. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2018;1:54–60.

11. Sviridova TV, Logvinovich AS, Sviridov DV. Electrochemical growing of Ni-MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2017;319:6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.041.

12. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18(4): 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.

References

1. Sviridova TV. *Kompozitsionnye materialy: metall-matrichnye kompozity* [Composite materials: metal-matrix composites]. Minsk: Belarusian State University; 2012. 272 p. Russian.

2. Sviridova TV, Sviridov DV, Agabekov VE. [Polycondensation methods for the synthesis of transition metal oxides and the formation on their basis of new catalysts, metal-matrix composites and photolithographic systems]. In: Ivashkevich OA, Sviridov DV, Agabekov VE, Astashko DA, Blokhin AV, Butovskaya GV, et al. *Khimiya novykh materialov i biologicheski aktivnykh veshchestv* [Chemistry of new materials and biologically active substances]. Sviridov DV, editor. Minsk: Belarusian State University; 2016. p. 33–52. Russian.

3. Salamianski AE, Zhavnerko GK, Agabekov VE. Tribological behavior of composite Langmuir – Blodgett films of triacontanoic acid. *Surface and Coatings Technology*. 2013;227:62–64. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.024.

4. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Electrochemical synthesis of Ni-MoO₃ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803.

5. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204.

6. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.

7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.

8. Logvinovich AS, Sviridova TV, Konstantinova EA, Kokorin AI, Sviridov DV. Solvothermally-derived MoO₃-benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(26):11131–11136. DOI: 10.1039/D0NJ02326D.

9. Konstantinova EA, Kokorin AI, Logvinovich AS, Sviridova TV, Degtyarev EN, Sviridov DV. EPR study on the intercalation of azoles into transition metal oxides. *Applied Magnetic Resonance*. 2020;51(9–10):1079–1092. DOI: 10.1007/s00723-020-01205-1.

10. Logvinovich AS, Sviridova TV, Sviridov DV, Kaparikha AV. Microtribological behavior of metal-matrix nanocomposites based on the nanocontainer-like layered oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2018;1:54–60. Russian.

11. Sviridova TV, Logvinovich AS, Sviridov DV. Electrochemical growing of Ni-MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2017;319:6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.041.

12. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18(4): 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.

Получена 22.05.2021 / принята 28.07.2021.

Received 22.05.2021 / accepted 28.07.2021.