

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 548.736.64: 621.357.77

ЛОГВИНОВИЧ
Александр Сергеевич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ ЧАСТИЦ –
НОСИТЕЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Минск, 2020

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель – **Свиридова Татьяна Викторовна**,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры неорганической химии
химического факультета Белорусского
государственного университета

Официальные оппоненты: **Егоров Владимир Владимирович**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры аналитической химии
химического факультета Белорусского
государственного университета

Сидоренко Александр Юрьевич,
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией лесохимических
продуктов и технологий Государственного
научного учреждения «Институт химии
новых материалов Национальной академии
наук Беларуси»

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение
«Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «26» октября 2020 г. в 12⁰⁰ на заседании совета по защите
диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу:
220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря: +375 (17) 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного университета.

Автореферат разослан «25» сентября 2020 г.

Ученый секретарь
совета Д 02.01.09,
доктор химических наук, профессор



Е.А. Стрельцов

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений научных исследований в области современной неорганической химии является создание новых *smart*-материалов, способных адаптироваться к окружающей среде, компенсируя ее негативное воздействие (так называемые материалы с функцией обратного отклика). В качестве основы материалов такого рода могут рассматриваться металл-матричные композиты, представляющие собой металлическую фазу, в объеме или на поверхности которой распределена фаза иной природы (прежде всего, неорганической), выступающая в роли упрочняющего компонента, защитного слоя или носителя функционального соединения. Повышенный интерес к металл-матричным композитам, отмеченный в последние десятилетия, связан с перспективами получения материалов с управляемыми физико-химическими характеристиками, во многих случаях обеспечивающими супераддитивное сочетание индивидуальных свойств отдельных компонентов. Представляется также, что на этой основе может быть создан новый класс конструкционных материалов и покрытий с функцией самозалечивания.

В основе разрабатываемых в рамках настоящей работы материалов с функцией самозалечивания лежат два основных подхода: создание композиционных материалов сэндвичеподобного типа и получение объемно наполненных (армированных) композиционных материалов. Первый подход базируется на использовании приемов выращивания на поверхности металлов защитных пленок или барьерных слоев с инкорпорированными молекулами функциональных соединений (ингибиторами редокс-процессов, поверхностно-активными веществами, рН-регуляторами), придающими материалам способность к самозалечиванию. Основным недостатком сэндвичеподобных композитов являются ограниченные сроки эксплуатации, определяющиеся химической и механической устойчивостью барьерного слоя, нарушение целостности которого приводит к общей потере коррозионной стабильности системы. С другой стороны, в качестве носителя функциональных соединений могут выступать дисперсные фазы, распределенные в объеме матричного металла. Способность выполнять роль таких частиц-носителей должна быть характерна, прежде всего, для неорганических веществ выражено слоистого строения (оксидов, сульфидов), интеркалированных соответствующими органическими соединениями. Дополнительным преимуществом использования слоистых оксидов в качестве армирующего компонента в металл-матричных композитах является возможность придания последним способности к самосмазыванию, в том числе в условиях окислительного изнашивания.

Структура ряда полиморфных модификаций оксидов переходных элементов (преимущественно метастабильных), в том числе гексагональных триоксидов молибдена и вольфрама, а также ксерогеля пентаоксида ванадия, характеризуется не только выраженной слоистостью, но и наличием большого числа доступных для внедрения органических молекул позиционных ячеек (тетраэдрических и октаэдрических пустот,

протяженных гексагональных каналов), что позволяет рассматривать их в качестве перспективных матриц для синтеза интеркалятов. Дополнительные возможности открываются при синтезе указанных метастабильных оксидов за счет поликонденсации оксосоединений в сольвотермических условиях, что, в частности, делает возможным получение дисперсий органооксидных гибридных фаз с управляемой морфологией.

Таким образом, актуальность разработки методов синтеза неорганических интеркалятов как носителей функциональных соединений за счет использования в качестве матриц оксидов переходных элементов выражено слоистого строения, выращенных в сольвотермических условиях, определяется возможностью создания на этой основе композиционных материалов с функцией самозалечивания, характеризующихся высоким уровнем устойчивости как в агрессивных и депассивирующих средах, так и в условиях высоких механических нагрузок.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тематика диссертационной работы соответствует приоритетному направлению научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы «Химический синтез и продукты» (утверждено постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г., № 190). Диссертационная работа выполнялась в рамках следующих заданий государственных научных программ: ГПНИ «Химические технологии, полимеры и материалы», подпрограмма «Химические технологии, реагенты и материалы», задание 1.40 «Разработка новых методов получения мезопористых материалов на основе процессов управляемой поликонденсации неорганических полимеров для использования в строительстве и катализе» (2014–2015 гг., № гос. рег. 20142898), а также проектов Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований: X17-066 «Редокс-активные дисперсные фазы для осаждения металл-матричных композитов» (2017–2019 гг., № гос. рег. 20171236), X17PM-073 «Оксидные нанофазы и композитные материалы: альтернативные способы получения и физико-химические характеристики» (2017–2019 гг., № гос. рег. 20171239), X18P-075 «Наноконтейнерные системы на основе оксидов металлов ламеллярного строения, содержащие интеркалированные молекулы бензоллов» (2018–2020 гг., № гос. рег. 20181413), X19MC-017 «Поликонденсационный синтез клатратных соединений на основе оксидов переходных металлов для создания химических дозирующих систем» (2019–2021 гг., № гос. рег. 20191808), X20P-073 «Новые pH-чувствительные самоассемблирующиеся наноконтейнерные структуры на основе неорганических полимеров и молекулярных комплексов» (2020–2022 гг., № гос. рег. 20201258) и отдельных грантов БГУ «Сонохимическая иммобилизация продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к поверхности гальванического никеля» (2015 г.), «Получение защитных покрытий на основе металл-матричных композитов, способных выполнять функцию наноконтейнерных систем» (2017 г.).

Цель и задачи исследования. *Цель диссертационной работы* состояла в разработке методов получения металл-матричных и сэндвичеподобных композитов с функцией автономной защиты от коррозии на основе метастабильных слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, интеркалированных азолами, а также изучении устойчивости полученных композитов в депассивирующих средах и в условиях окислительного изнашивания.

Достижение указанной цели предполагало решение следующих основных *задач*:

– исследовать закономерности протекания сонастимулированной полимеризации оксометаллатных олигомеров в водной среде на поверхности металлов с различной химической активностью (цинк, никель, железо, медь) для создания барьерных композитных слоев в виде аморфной матрицы на основе оксидов молибдена, вольфрама и ванадия с окклюдированными азолами, способными подавлять коррозионные процессы на поверхности металлов;

– изучить механизм кристаллизации метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в водной среде в присутствии азолов различной природы с целью разработки на этой основе сольвотермического синтеза интеркалированных дисперсных оксидов с различным содержанием азольного компонента;

– изучить процессы электрохимического соосаждения интеркалированных дисперсных оксидов с металлами (никелем, медью, цинком), обеспечивающие образование металл-матричных композитов;

– исследовать поведение металл-матричных и сэндвичеподобных композитов на основе интеркалированных оксидов переходных элементов в агрессивных и депассивирующих средах и установить масштаб обеспечиваемой ими автономной коррозионной защиты в условиях дозированного выделения ингибирующих агентов;

– изучить трибологические свойства композитных пленок «металл – интеркалированные оксиды переходных элементов» и дисперсий интеркалированных оксидов в масле с целью создания антифрикционных материалов и композитов, способных обеспечить эффективное подавление поверхностной трибокоррозии.

Объект и предмет исследования. *Объектами исследования* являлись метастабильные полиморфы оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в виде дисперсных фаз с различными размерно-морфологическими характеристиками, полученные в процессе сольвотермической поликонденсации оксокислот в водных растворах, синтезированные на их основе азол-содержащие интеркаляты, металл-матричные композиты, содержащие частицы интеркалированных оксидов, а также допированные азолами тонкие оксидные пленки, выращенные на поверхности металлов за счет соно- и электрохимически стимулированной поликонденсации оксометаллатных олигомеров.

Предмет исследования – методы синтеза интеркалятов на основе метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в виде дисперсных фаз и тонких пленок, а также металл-матричных композитов.

Научная новизна работы.

1. С привлечением представлений о возможности редокс-управления процессами оляции оксосоединений переходных металлов (молибдена, ванадия, вольфрама) разработаны оригинальные подходы к осуществлению соно- и электрохимически стимулированной полимеризации оксометаллатных олигомеров с формированием на поверхности металлов композитных слоев (в том числе содержащих захваченные молекулы азолов).

2. Впервые продемонстрирована возможность получения поверхностно- и объемно-интеркалированных дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия слоистого строения как в условиях продолжительного контакта сольвотермически полученных оксидных фаз с растворами азолов (бензотриазолом, бензимидазолом, 2-аминотиазолом, 3-амино-1,2,4-триазолом, тетразолом), так и за счет сольвотермического выращивания ультра- и микрокристаллов оксидов в присутствии азолов в маточном растворе оксокислоты.

3. На основании представлений о координационных и зарядовых взаимодействиях между молекулами азолов, отличающимися размерами и числом потенциальных центров координации, и полиоксометаллатными олигомерами различной природы, а также с учетом возможности кристаллизационной перестройки матричного оксида, инициируемой связыванием оксидных структур с азольными соединениями, впервые обоснованы особенности позиционного расположения молекул азолов в свободных объемах оксидной матрицы на основе слоистых $h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$, *xerogel-V₂O₅*.

4. Предложен и экспериментально реализован электрохимический синтез металл-матричных композитов «никель – интеркалированные ингибиторами коррозии дисперсные оксиды молибдена, вольфрама и ванадия», отличающихся высокой устойчивостью в агрессивных и депассивирующих средах.

5. Изучены эффекты, ответственные за повышение трибологической устойчивости металл-матричных композитов «никель – интеркалированные дисперсные оксиды молибдена, вольфрама и ванадия», в основе которых лежит подавление процессов трибокоррозии за счет блокирования азолами активных центров на рабочих поверхностях трущихся пар.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

– механизм соно- и электрохимически стимулированной полимеризации оксометаллатных олигомеров на поверхности металлов с различной химической активностью (никель, железо, медь, цинк), в основу которого положены представления о протекании процессов одноэлектронного межфазного переноса заряда и обратимого окисления поверхности металлов в сочетании с частичным восстановлением оксометаллатных олигомеров, что, в свою очередь, приводит к ослаблению связей атомов переходных металлов с терминальными ОН-группами и стимулирует поликонденсационные процессы по механизму оляции;

– механизм включения молекул азолов в структуру оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в процессе сольвотермического синтеза, учитывающий дентантность молекул азолов и степени полимеризации оксометаллатных олигомеров как основных факторов, определяющих эффективность координирования азольных лигандов и расположения молекул-«гостя» в оксидной матрице-носителе;

– основные факторы (скорость и потенциал осаждения, интенсивность капсулирования дисперсной фазы матричным металлом), определяющие эффективность формирования металл-матричных композитов в процессе электрохимического соосаждения интеркалированных дисперсных оксидов с металлами различной химической активности (никель, медь, цинк), их микроструктуру и микрорельеф поверхности;

– эффекты подавления коррозии, наблюдающиеся в случае композитов «металл – интеркалированные азолами оксиды», в основе которых лежит дозированный выход азолов из объема оксида и блокирование центров развития питтинговой коррозии на поверхности металл-матричного композита, что обеспечивает кардинальное (до 5–6 раз) повышение их коррозионной устойчивости по сравнению с пленками гальванических металлов в агрессивных и депассивирующих средах;

– эффект подавления процессов трибокоррозии путем блокирования активных центров на поверхности композита «металл – интеркалированные азолами оксиды» в результате адсорбции азолов, высвобождающихся из оксидного носителя, как определяющий фактор существенного (до 8 раз) снижения эффективности окислительного изнашивания в случае поверхностей такого рода.

Личный вклад соискателя. В работе изложены экспериментальные результаты, полученные соискателем лично. Постановка цели и формулирование задач диссертационной работы, планирование эксперимента, обсуждение полученных результатов, а также подготовка публикаций осуществлялась совместно с научным руководителем проф. Т.В. Свиридовой. Исследование характера зарядовых взаимодействий в интеркалированных оксидах было выполнено совместно с членом-корреспондентом НАН Беларуси Д.В. Свиридовым и проф. А.И. Кокориным (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН). Изучение состава и структуры дисперсных фаз было выполнено совместно с к.х.н. Л.С. Ивашкевич и доц. Д.А. Котиковым.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы были представлены или обсуждены на XVI, XVII Республиканских научно-методических конференциях молодых ученых (Брест, 2014, 2015), 71-ой и 72-ой научных конференциях студентов и аспирантов Белорусского государственного университета (Минск, 2014, 2015), XIII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2014), III Международной научно-практической конференции студентов и магистрантов (Горки, 2015), 48-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов (Витебск, 2015), XXII Республиканской студенческой научно-практической конферен-

ции (Мозырь, 2015), 7-ой Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения» (Минск, 2015), Международной конференции Nanomeetings (Минск, 2017), 4-й и 5-й Республиканских конференциях по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ–2015» и «Аналитика РБ–2017» (Минск, 2015, 2017), Республиканской научной конференции «Научные стремления – 2019» (Минск, 2019).

Опубликованность результатов диссертации. По материалам диссертации опубликовано 26 печатных работ, в том числе 6 статей в зарубежных изданиях (2,5 а.л.) и 7 статей в отечественных рецензируемых научных изданиях, включенных в Перечень научных изданий, рекомендованных ВАК Беларуси (2,3 а.л.), 8 статей в сборниках материалов конференций, 4 тезиса докладов и 1 евразийский патент. Общий объем опубликованных материалов составляет 5,3 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка, который включает 397 наименований на 29 страницах и 26 публикаций соискателя на 4 страницах. Полный объем диссертационной работы составляет 213 страниц и включает 110 рисунков и 50 таблиц на 121 странице.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** диссертационной работы приведен обзор литературных источников, посвященных изучению особенностей получения, структуры и свойств основных классов металл-матричных композитов. Особое внимание в литературном обзоре уделено металл-матричным композитам, получаемым путем электрохимического осаждения металлов с частицами дисперсной фазы, возможностям создания на этой основе *smart*-материалов с функцией обратного отклика на развитие коррозионных процессов, а также основным подходам к получению интеркалятов на основе неорганических соединений слоистого строения, способам синтеза, структуре и свойствам высших оксидов молибдена, вольфрама и ванадия (в том числе их метастабильных полиморфов) как перспективных матриц для получения дисперсных фаз в виде интеркалированных структур.

Анализ литературы показал, что переход от индивидуальных металлов к металл-матричным композитам способен обеспечить одновременное повышение износостойкости и устойчивости в агрессивных средах; при этом долговременное сохранение функциональных свойств может быть обеспечено при переходе от сэндвичеподобных металл-матричных композитов к объемно-упрочненным, характеризующимся равномерным распределением армирующей фазы в объеме металлической матрицы.

Принципиального, по сравнению с традиционными металл-матричными композитами, повышения коррозионной устойчивости можно ожидать от самозалечивающихся *smart*-материалов, реагирующих на изменения внешних условий выделением инкапсулированных активных агентов и функционирующих по принципу «обратной

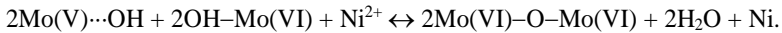
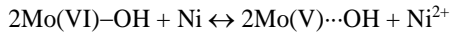
связи». В связи с этим большой интерес с точки зрения создания капсульных структур в виде интеркалятов-носителей ингибиторов коррозии представляют метастабильные полиморфы оксидов переходных элементов (в первую очередь, высших оксидов молибдена, вольфрама и ванадия – $h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$, $xerogel\text{-V}_2\text{O}_5$), отличающиеся не только выражено слоистым строением (межламеллярное пространство структур $xerogel\text{-V}_2\text{O}_5$ достигает 11,5 Å), но и наличием октаэдрических, тетраэдрических полостей и протяженных гексагональных каналов ($h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$), доступных для интеркалирования как ионов, так и органических молекул. Преимуществом дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, полученных за счет поликонденсации оксосоединений указанных металлов в сольвотермических условиях, является возможность достижения широкого спектра размерно-морфологических характеристик оксидных частиц, характеризующихся высоким совершенством кристаллической структуры, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы капсульных структур для использования в полифункциональных защитных покрытиях (антикоррозионных, антифрикционных) в виде металл-матричных композитов.

Во **второй главе** описаны методы ионообменного получения водных растворов молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой оксокислот; электрохимического и сонохимического осаждения оксидных пленок из растворов оксокислот; сольвотермического синтеза золей и суспензий индивидуальных метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, а также интеркалятов на их основе; методы электрохимического синтеза металл-матричных композитов на основе индивидуальных оксидов и оксидов, интеркалированных азолами различной природы. В главе также описан комплекс использованных в работе физических и физико-химических методов исследования (электронная и атомно-силовая микроскопии, термический и рентгенофазовый анализ, нейтронография, атомно-эмиссионная, ИК-, ЭПР- и рентгенофлуоресцентная спектроскопии), методы определения размера частиц в золях с помощью динамического рассеяния лазерного излучения, методы исследования коррозионной стойкости (гравиметрические и электрохимические исследования, оценка коррозионных свойств с помощью электрохимической импедансной спектроскопии) и трибологических свойств (гравиметрические исследования износостойкости, оценка величины коэффициента и силы трения с помощью трибологического анализатора на основе атомно-силового микроскопа) металл-матричных композитов, а также метод определения процессов разрушения поверхностей трущихся пар в присутствии в смазочных материалах диспергированных оксидов (в том числе содержащих интеркалированные азолы).

В **третьей главе** представлены результаты исследования процессов получения золей, суспензий и пленок индивидуальных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, а также азол-содержащих интеркалятов на их основе за счет проведения электро-, соно- и термостимулированной поликонденсации оксокислот.

Соно- и электростимулированная поликонденсация оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия в водных растворах, протекающая на поверхности металлов с

умеренной химической активностью (никель, железо), приводит к осаждению на металлической поверхности аморфных оксидных слоев, допированных дискретными частицами оксидов, и сопровождается ростом светорассеяния рабочего раствора вследствие частичного перехода в водную среду частиц оксидной фазы. Отсутствие признаков травления металлической поверхности в рабочем растворе в сочетании с локальным изменением его окраски (свидетельствующем об образовании частично восстановленных оксидных форм) позволило сделать вывод о реализации механизма соно- и электростимулированной поликонденсации оксометаллатных олигомеров, предполагающего протекание на металлической поверхности обратимых процессов одноэлектронного переноса, сопровождающихся ослаблением связи в периферических ОН-группах олигооксометаллатов. Схема соностимулированных превращений такого рода может быть представлена следующим образом:



Варьирование условий синтеза (мощность облучения, плотность катодного тока, общая продолжительность процесса) позволило предложить методы синтеза оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в виде дисперсных фаз (золей и суспензий) и малodefектных барьерных пленок на поверхности гальванических металлов.

Такого рода оксидные слои могут быть допированы молекулами азолов (в частности, бензотриазолом – БТА) в случае их присутствия в растворе осаждения, причем азолы не вступают в высокоэнергетические взаимодействия с оксидным слоем, о чем свидетельствует отсутствие сдвигов характеристических полос в ИК-спектре (Рисунок 1), и могут эффективно блокировать активные центры на металлической поверхности при разрушении оксидного слоя в агрессивной среде, тем самым существенно (в 5,7 раза) повышая устойчивость металлического покрытия.

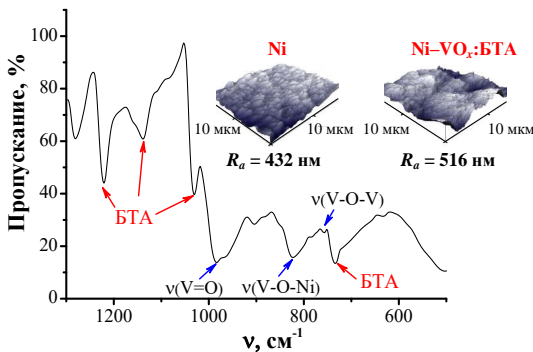


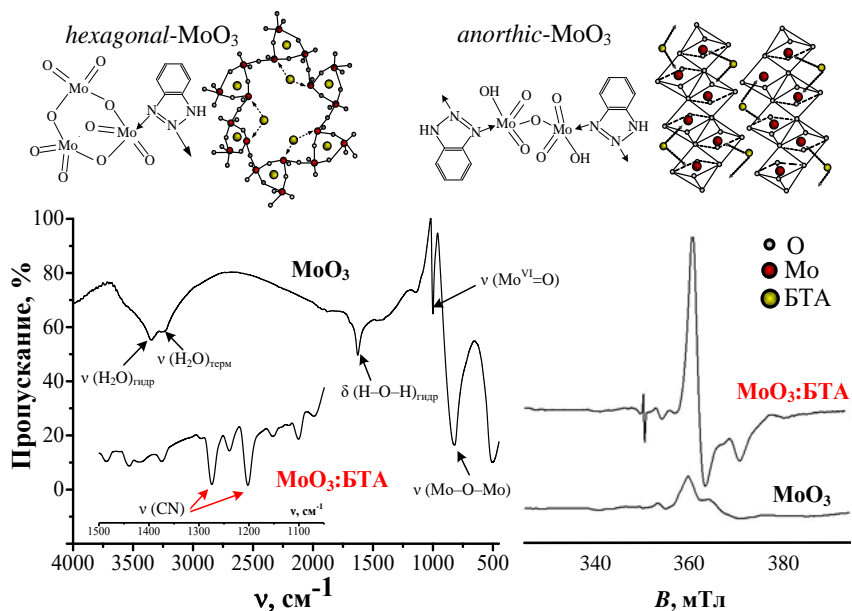
Рисунок 1. – Фрагмент ИК-спектра и 3D-изображения поверхности пленки индивидуального никеля и никеля, модифицированного пленкой $\text{VO}_x\text{:BTA}$

цированные таким образом поверхности к классу антифрикционных и придает материалу высокую трибологическую устойчивость, существенно (в 1,5–5 раза)

Наиболее эффективное объемное инкорпорирование наблюдается в случае азолов, характеризующихся малым размером молекул и наличием большого числа координационных центров (примером являются БТА и 2-аминотриазол). Присутствие в слое оксида включений дисперсных частиц с выражено слоистым строением, способных выступить в роли твердофазной смазки, позволяет отнести модифицированные таким образом поверхности к классу антифрикционных и придает материалу высокую трибологическую устойчивость, существенно (в 1,5–5 раза)

превышающую устойчивость к износу пленок индивидуальных металлов.

Полученные результаты можно рассматривать в качестве свидетельства возможности сольвотермического синтеза интеркалированных дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия из водных растворов соответствующих оксокислот. Исследование кинетики термостимулированной поликонденсации оксометаллатных олигомеров в присутствии азолов в сочетании с комплексными структурными исследованиями с использованием рентгеновской дифракции, нейтронографии и ИК-спектроскопии показало, что структура синтезированных интеркалятов, а также размерно-морфологические характеристики их частиц определяются, прежде всего, скоростью кристаллизации оксидной решетки в ходе сольвотермического синтеза (Рисунок 2).



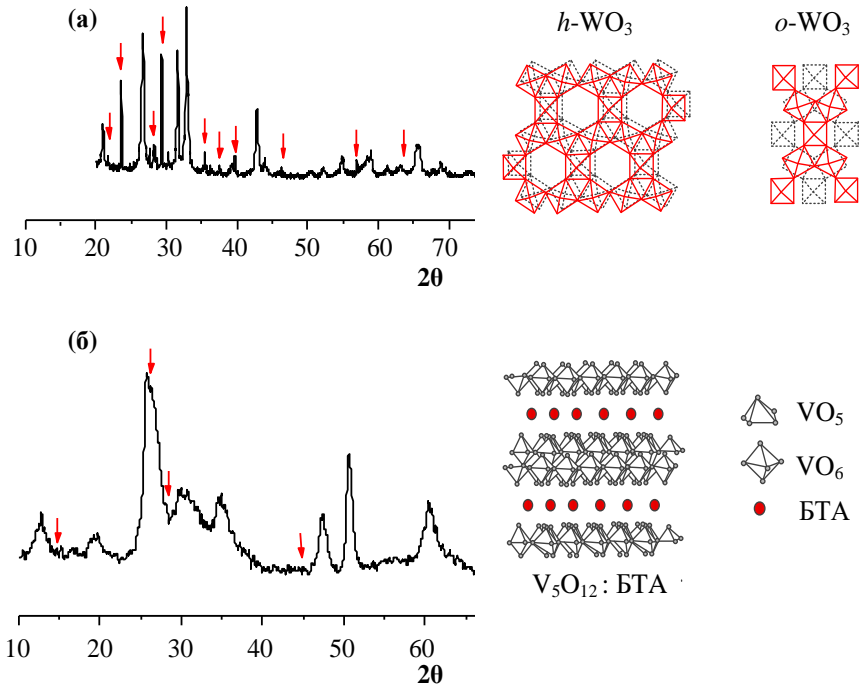
На врезке: структура гексагонального и триклинного MoO_3 с инкорпорированными молекулами БТА

Рисунок 2. – ИК- и ЭПР-спектры фаз MoO_3 и MoO_3 :БТА, выращенных в сольвотермических условиях

Так, поскольку скорость самопроизвольной поликонденсации оксомолибдатных олигомеров в водной среде носит заторможенный характер, то находящиеся в их составе молибденовые центры оказываются доступными для эффективной координации с молекулами азолов. В результате изменяются подвижность и реакционная способность олигомеров, что приводит к формированию смеси двух оксидных полиморфов – гексагонального и триклинного MoO_3 . Сопоставление структурных искажений кристаллических решеток полученных оксидов молибдена с количеством инкорпорированного азота позволило сделать вывод о накоплении гостевых молекул преимущественно в межслоевом пространстве, а также в каналах и полостях оксидной матрицы.

Исследование зарядовых взаимодействий в структуре интеркалированных оксидов, выполненное с помощью ЭПР-спектроскопии, показало, что результатом допирования кристаллического каркаса оксида молибдена молекулами азотов является накопление большого количества неассоциированных парамагнитных центров Mo(V) при одновременном появлении в структуре спектра ЭПР сигнала от частиц свободно-радикальной природы (Рисунок 2). Наблюдающиеся изменения в спектрах ЭПР свидетельствуют о наличии взаимодействия между молекулами «гостя» и структурой «хозяина», аналогичного образованию комплекса с переносом заряда.

Исследование структуры интеркалированных WO_3 и V_2O_5 позволило заключить, что координирование азотов с массивными олигомерами вольфрамовой и ванадиевой оксокислот, склонных к спонтанной полимеризации, происходит за счет замещения межслоевых молекул воды, результатом чего является преимущественное накопление молекул азотов в межслоевом пространстве оксида, что нарушает взаимное расположение оксидных слоев (Рисунок 3).

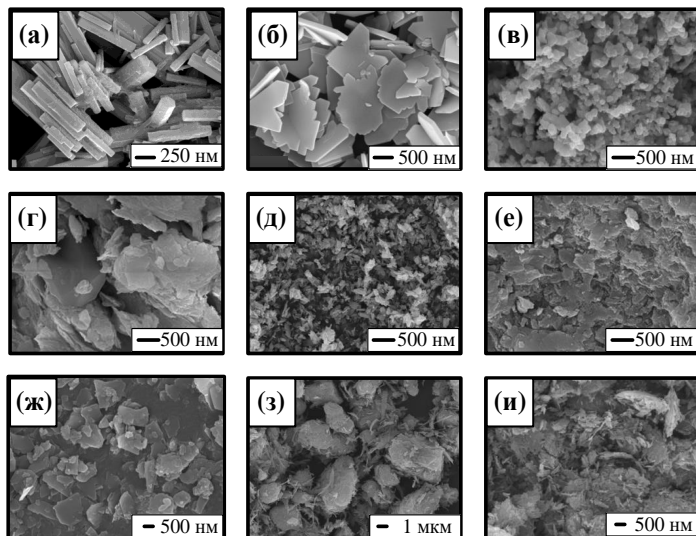


На врезках: структура $WO_3:BTA$ и $V_2O_5:BTA$. Стрелками указаны проявления фазы орторомбического WO_3 на фоне $h-WO_3$ (а) и моноклинного V_5O_{12} на фоне орторомбического V_4O_9 (б)

Рисунок 3. – Рентгеновские дифрактограммы фаз $WO_3:BTA$ и $V_2O_5:BTA$

Взаимодействие интеркалированных молекул с оксидом носит нековалентный характер, вследствие чего в ЭПР-спектре отсутствуют признаки генерации парамагнитных центров, а также не детектируется сигнал от свободнорадикальных частиц.

Интеркалируемые в структуру оксида молекулы азотов изменяют габитус сольвотермически выращиваемых кристаллов. Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что вырождение габитуса оксидных кристаллитов наблюдается преимущественно в одном или двух направлениях (Рисунок 4).



а – MoO_3 ; б – WO_3 ; в – V_2O_5 ; г – MoO_3 :БТА; д – WO_3 :БТА; е – V_2O_5 :БТА;
ж – MoO_3 :3-амино-1,2,4-триазол; з – MoO_3 :бензимидазол; и – MoO_3 :тетразол

Рисунок 4. – Электронно-микроскопические изображения фаз индивидуальных оксидов и интеркалиатов на их основе

Эффективность интеркалирования азотов в оксидные матрицы определяется структурными особенностями захватываемых молекул и, в частности, для триоксида молибдена возрастает в ряду бензимидазол (25,0 мол.%) – бензотриазол (41,0 мол.%) – тетразол (45,0 мол.%) – 3-амино-1,2,4-триазол (56,0 мол.%), что соответствует уменьшению размера молекул азота и росту количества потенциальных центров координации.

В четвертой главе представлены результаты изучения процессов электрохимического соосаждения металлов (никель, медь, цинк) с полученными в сольвотермических условиях дисперсными оксидами молибдена, вольфрама и ванадия, выполняющими роль контейнеров для азотов различной природы. Комплексное кинетическое исследование показало, что соосаждение никеля с оксидами переходных элементов из суспензионных электролитов с концентрацией дисперсной фазы менее 3 г/дм^3 не приводит к заметному падению скорости восстановления металла. Исследование, выполненное с помощью атомно-силовой микроскопии, показало, что получающиеся при

этом гальванические осадки, в отличие от пленок индивидуального никеля, характеризуются выраженным микрорельефом поверхности; среднее отклонения профиля поверхности (R_a) для них возрастает при переходе от композитов, полученных с использованием ультрадисперсных оксидов (средний размер частиц $\sim 1,3$ мкм) к их аналогам в виде микрокристаллов (средний размер частиц $\sim 9,5$ мкм). При использовании в качестве фаз внедрения дисперсных оксидов, интеркалированных азолами, наблюдается сглаживание микрорельефа поверхности композитов (Рисунок 5).

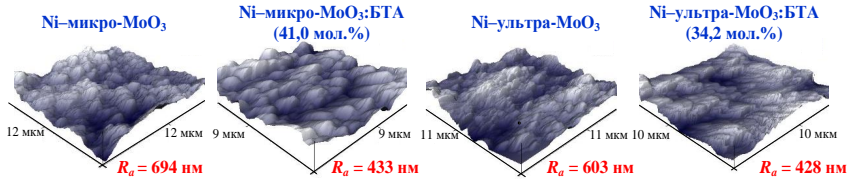


Рисунок 5. – Микрорельеф поверхности композитов «Ni–MoO₃» и «Ni–MoO₃:БТА»

Можно предположить, что ключевым фактором, ответственным за сглаживание микрорельефа поверхности композитов с частицами контейнерного типа, является блокирование активных центров роста на поверхности гальванического осадка молекулами азолов, высвобождающимися из частиц-носителей при осаждении композита. Указанный эффект наиболее ярко проявляется как в случае использования оксидных фаз с большим содержанием азота (41,0 мол.% для микрокристаллического MoO₃), так и в случае оксидных фаз с большой удельной площадью поверхности (ультрадисперсные оксиды).

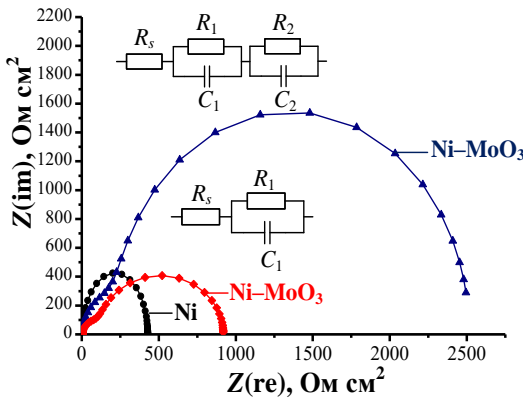


Рисунок 6. – Коррозионная устойчивость композитов «Ni – MoO₃» и «Ni – MoO₃:БТА» после 12 часов выдерживания в 3 % растворе NaCl

являющаяся активность моно- и олигометаллов (являющихся продуктами частичного растворения инкорпорируемых оксидов), изменение степени развитости поверхности, по-

Инкорпорирование дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в гальванический никель существенным образом сказывается на защитно-коррозионных свойствах получаемых композитных покрытий, о чем свидетельствуют результаты, полученные методом импедансной спектроскопии (Рисунок 6).

Выполненное исследование показало, что на коррозионную устойчивость композитов такого рода влияют следующие основные факторы: ингибирующая

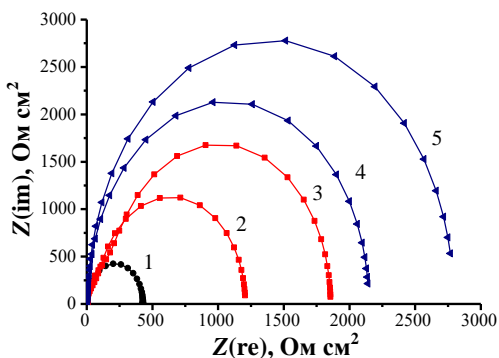
явление напряжений в металлической матрице. При этом для никель-матричных композитов рост коррозионной устойчивости (в 1,2–1,4 раза) наблюдается только при относительно низком содержании оксидной фазы (менее 2,2 масс.%).

Использование в качестве фазы внедрения дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, интеркалированных азолами, позволяет кардинальным образом повысить защитно-коррозионные свойства электрохимически осажденных композитов как за счет снижения развитости поверхности покрытия, так и за счет адсорбции азолов, выделяющихся из контейнерных частиц, на центрах потенциального развития питтинговой коррозии. Так, для композита «Ni–MoO₃:БТА», содержащего 1,1 масс.% частиц MoO₃:БТА (степень интеркаляции 41,0 мол.%), скорость коррозии в депассивирующих средах по сравнению с пленками никеля уменьшается более чем в 5 раз.

Усиление защитной функции наблюдается как при повышении содержания азота в оксидной компоненте композита, так и при уменьшении размера частиц оксида, что обеспечивает сглаживание микрорельефа поверхности композита и, благодаря развитой площади поверхности оксидной фазы, повышает доступность интеркалированного азота – Рисунок 7. В частности, коррозионная устойчивость композитов «Ni–ультра-WO₃:БТА», содержащих 2,4 масс.% оксида, возрастает в 4,7 раза по сравнению с пленками гальванических металлов.

Тенденция к повышению коррозионной устойчивости как в агрессивных, так и депассивирующих средах для никель-матричных композитов, допированных оксидами, прослеживается также и для композитов на основе меди и цинка (Рисунок 8).

Как и в случае никель-матричных композитов кардинального (до 3,5 раз) повышения коррозионной устойчивости удается достичь только при использовании в качестве фазы внедрения интеркалированных дисперсных оксидов. Таким образом, принципиальное значение для обеспечения общей коррозионной устойчивости композита имеет использование в качестве фазы внедрения частиц-носителей азолов независимо от природы и химической активности металлической матрицы, а также природы и размера инкорпорированных в ее объем оксидных частиц.



- 1–Ni; 2–Ni–микро-WO₃ (1,3 масс.%);
 3–Ni–ультра-WO₃ (2,5 масс.%);
 4–Ni–микро-WO₃ (1,2 масс.%):БТА (4,6 мол.%);
 5–Ni–ультра-WO₃ (2,4 масс.%):БТА (4,1 мол.%)

Рисунок 7. – Коррозионная устойчивость композитов «Ni – WO₃:БТА» после 12 часов выдерживания в 3 % растворе NaCl

Пятая глава посвящена изучению особенностей трибологического поведения металл-матричных композитов, содержащих дисперсные оксиды, интеркалированные азолами. В случае композитов, содержащих дисперсии MoO_3 и WO_3 (в виде слоистых кристаллов), наблюдается кардинальное (до 6 раз и более,

по результатам гравиметрических исследований) повышение износостойкости (Рисунок 9). Исследование, выполненное с использованием атомно-силовой микроскопии и базирующееся на анализе торсионного взаимодействия зонда с поверхностью образца, показало, что для такого рода композитов характерно снижение сил трения и падение коэффициента трения. Можно предположить, что наблюдающийся в данном случае рост износостойкости обусловлен ламеллярным расслоением кристаллитов оксидов молибдена и вольфрама, придающим композиту самосмазывающие свойства.

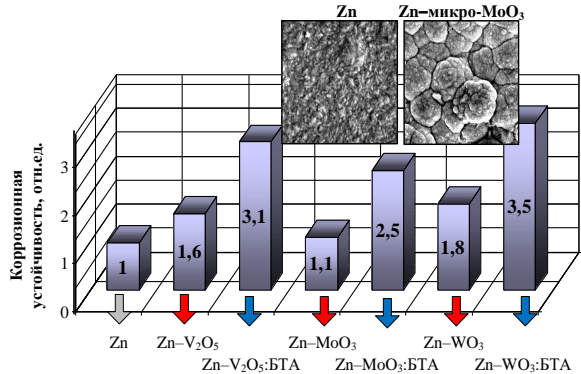


Рисунок 8. – Коррозионная устойчивость пленок гальванического цинка и композитов «цинк – оксид»

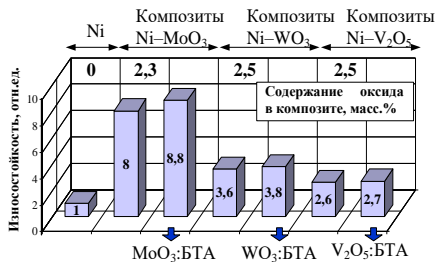


Рисунок 9. – Износостойкость и коэффициент трения для пленок никеля и композитов «Ni-ультрадисперсный оксид (БТА)» (по результатам микротрибологического исследования)

Включение в никелевую матрицу дисперсного ксерогеля пентаоксида ванадия приводит к получению композитов, поверхность которых является фрикционной: коэффициент трения для нее выше, чем для матричного металла – Рисунок 9. Последнее является прямым следствием, с одной стороны, нарушения регулярного расположения слоев в сольвотермически полученном оксиде (что не позволяет ему играть роль смазки), а, с другой стороны, является следствием роста компактности металлической матрицы, выращенной при участии V_2O_5 (по данным электронно-микроскопического

исследования размер зерна никелевой матрицы в случае композитов «Ni–V₂O₅» составляет 310 нм, в то время как средний размер зерен гальванического никеля превышает 420 нм).

По данным микротрибологического исследования результатом внедрения молекул БТА в межслоевой объем оксидов молибдена, вольфрама и ванадия является рост коэффициента трения (до 6 раз в случае композитов «Ni–V₂O₅:БТА»), обусловленный сшиванием оксидных ламелей молекулами азолов, следствием чего является потеря возможностей для ламеллярного расслоения оксида и реализации антифрикционных эффектов.

Рост износостойкости металл-матричных композитов, допированных интеркалированными оксидами, обуславливается, в первую очередь, подавлением трибокоррозии, развивающейся на поверхности композита в условиях окислительного изнашивания. Так, микротрибологическое исследование показало, что в случае пленок индивидуального никеля, а также композитов «никель – оксид» интенсивность развития окислительных процессов нарастает по мере истирания поверхности, а в случае пленок «Ni – оксид:БТА» процессы окислительного изнашивания в значительной степени подавлены (Рисунок 10), что является следствием блокирования активных центров на поверхности композита молекулами азолов, выделяющимися из объема оксидной фазы.

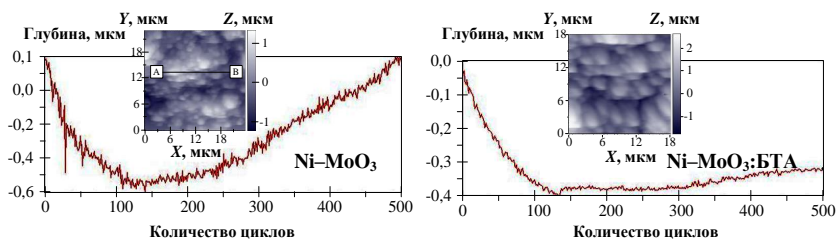
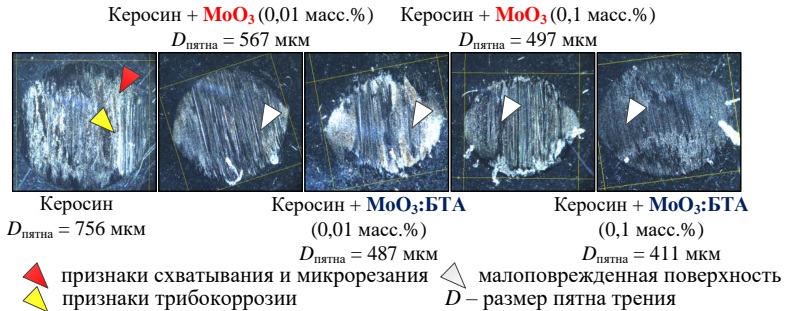


Рисунок 10. – Траектория перемещения дна трека зонда атомно-силового микроскопа вдоль оси Z при последовательном прочерчивании поверхности композитов «Ni – MoO₃» и «Ni – MoO₃:БТА»

Как и в случае никель-матричных композитов результатом инкорпорирования дисперсных оксидов молибдена и вольфрама в объем гальванических меди и цинка является формирование покрытий антифрикционного типа. С другой стороны, композиты «Cu(Zn) – V₂O₅» ведут себя как типичные фрикционные материалы. Резкое повышение износостойкости металл-матричных композитов при наличии в оксидных частицах интеркалированных азолов, наблюдающееся несмотря на потерю возможностей для проявления антифрикционных эффектов (то есть также, как и в случае никель-матричных аналогов), обусловлено подавлением поверхностных трибокоррозионных процессов.

Слоистое строение оксидов молибдена и вольфрама (в том числе, интеркалированных азолами) позволяет им выполнять роль антифрикционной присадки, препятствующей развитию механического и трибокоррозионного износа рабочих поверхностей трущихся пар (Рисунок 11).



**Рисунок 11. – Микрофотографии пятна трения пары «сталь – сталь»
в присутствии смазки «керосин – оксид»**

Возможность проявления указанных эффектов определяется способностью оксидных дисперсий сохранять агрегационную устойчивость (что возможно при их содержании в керосине не более 0,2 масс. %).

Наличие самосмазывающих свойств в случае дисперсных MoO_3 и WO_3 открывает возможность для повышения смазывающей способности масла, в особенности при больших механических нагрузках. Устойчивость к износу трущихся металлических поверхностей можно дополнительно повысить за счет введения в оксиды ингибиторов коррозии (в частности, бензотриазола), что обеспечивает эффективное подавление трибокоррозионных процессов и увеличивает рост износостойкости поверхностей трущихся пар в $\sim 1,4$ раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен механизм соно- и электростимулированной полимеризации оксометаллатных олигомеров в водных растворах молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой оксокислот в контакте с поверхностью металла, протекание на которой обратимых процессов одноэлектронного переноса заряда, сопровождающееся восстановлением ионов переходных металлов, катализирует реакцию оляции с участием оксоанионов. На этой основе разработан оригинальный метод выращивания на поверхности металлов различной природы (никель, железо) композитных пленок, в состав которых входит нанокристаллический оксид, диспергированный в аморфном оксиде-носителе. Образование в оксидном слое кристаллитов слоистых полиморфов оксидов молибдена и вольфрама придает поверхности металла антифрикционные свойства (коэффициент трения снижается до 0,49). Показано, что окклюдирование азолов-ингибиторов коррозии на стадии синтеза оксидных слоев кардинальным образом (до 5,7 раз) повышает устойчивость металлов в агрессивных и депассивирующих средах [2, 3, 5, 7, 8, 14, 15, 17–20, 22, 23, 25].

2. Впервые продемонстрирована возможность объемного допирования азолами ультра- (средний размер частиц $\sim 1,5 \text{ мкм}$) и микрокристаллов (средний размер ча-

стиц $\sim 9,5$ мкм) оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в процессе сольвотермического синтеза из водных растворов молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой оксокислот, результатом чего является формирование интеркалятов с высоким содержанием гостевых молекул (56,0 мол.% при интеркалировании 3-амино-1,2,4-триазола; 41,0 мол.% при интеркалировании бензотриазола в матрицу MoO_3) [6, 13, 21].

3. Показано, что высокая эффективность встраивания молекул азолов в структуру оксида-носителя в процессе сольвотермического синтеза триоксида молибдена обусловлена координацией гостевых молекул с оксометаллатными олигомерами с образованием комплексов с переносом заряда, что обеспечивает дополнительную адаптацию структуры оксида к интеркалированному соединению за счет образования триклинного полиморфа слоистой структуры. В то же время, высокая степень полимеризации оксометаллатных олигомеров в случае оксидов вольфрама и ванадия приводит к низкой координационной доступности ионов переходного элемента для взаимодействия с молекулами азолов, и их интеркаляция протекает с относительно низкой эффективностью по механизму замещения молекул воды в межслоевом пространстве при одновременном разрушении канальной структуры триоксида вольфрама из-за смещения структурных блоков кристаллической решетки в результате координации, с образованием орторомбического WO_3 и моноклинного V_5O_{12} [6, 13, 24].

4. На примере никель-матричных композитов, полученных с использованием интеркалированных азолом оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, продемонстрирована возможность электрохимического синтеза самозалечивающихся материалов с функцией обратного отклика, отличающихся высокой устойчивостью в агрессивных и депассивирующих средах. Показано, что способность к самозалечиванию у материалов такого рода связана с блокированием азолом поверхностных центров развития питтинговой коррозии в сочетании с адсорбцией олигооксометаллатов молибдена и вольфрама, образующихся в результате растворения инкорпорированного оксида и также выполняющих роль ингибиторов коррозии [1, 4, 9–11, 16, 21, 28].

5. Показано, что молекулы азолов, локализованные в межслоевом пространстве оксида-носителя слоистого строения ($h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$, *xerogel*- V_2O_5), обеспечивают частичное сшивание оксидных ламелей, что снижает эффективность его расслоения при механических нагрузках. Последнее позволяет на основе интеркалированных азолом дисперсных оксидов получать металл-матричные композиты преимущественно фрикционного типа, демонстрирующие высокую устойчивость по отношению к механическому износу, что обусловлено эффективным подавлением процессов трибокоррозии [6, 7, 12, 21].

Рекомендации по практическому использованию результатов

В рамках диссертационной работы продемонстрирована возможность кардинального (в 5,2 раза) повышения устойчивости пленок гальванических металлов в агрессивных и депассивирующих средах при условии инкорпорирования в их объем

частиц слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, содержащих интеркалированные молекулы азолов. Полученные результаты открывают широкие возможности по электрохимическому получению металл-матричных композитов с функцией самозалечивания, функционирующих по принципу обратной связи (развитие коррозионного процесса выступает в качестве триггера по отношению к выделению ингибитора). При этом выраженная коррозионная стойкость, присущая композитам такого рода, сочетается с высокой устойчивостью по отношению к механическому износу, что обусловлено эффективным подавлением трибокоррозии на поверхности изученных композитов.

В целом на основе развитых подходов был предложен ряд оригинальных методов получения материалов с функцией самозалечивания. В основу первого метода были положены процессы соно- и электростимулированного выращивания на поверхности гальванических металлов композитных барьерных слоев, представляющих собой пленки аморфного оксида (MoO_x , WO_x или VO_x) с включениями оксидных частиц выражено слоистого строения, придающих пленке антифрикционные свойства и содержащих окклюдируемые молекулы азолов, что позволяет им подавлять процессы коррозии в агрессивных средах и при механических нагрузках. Второй подход базируется на процессах совместного электрохимического осаждения гальванических металлов с интеркалированными азолами оксидами переходных элементов, выполняющими роль наноконтейнеров и обеспечивающими долговременное хранение и дозированное высвобождение азолов при развитии на поверхности композитов коррозионных процессов. При этом в основе получения указанных металл-матричных композитов лежит предложенный в рамках выполнения диссертационной работы оригинальный метод сольвотермического синтеза интеркалятов на основе оксидов переходных элементов, обеспечивающий объемное допирование оксидной матрицы азольными соединениями (в ряде случаев до уровня интеркаляции 56,0 мол.%).

Практическая значимость результатов, представленных в работе, подтверждена евразийским патентом № 029776 «Способ получения композиционного защитного покрытия на основе металла». Полученные в ходе исследования результаты используются на химическом факультете БГУ при выполнении лабораторной работы «Сонохимическое получение коллоидных растворов и защитных пленок оксидов переходных элементов» по курсу «Неорганическая химия» (акт внедрения в учебный процесс БГУ № 0304/56).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных изданиях, соответствующих Перечню ВАК Беларуси

1. Свиридова, Т.В. Электрохимическое соосаждение никеля и частиц триоксида молибдена с регулируемой редокс-активностью / Т.В. Свиридова, А.С. Логвинович, Д.В. Свиридов // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 2. – С. 68–71.

2. **Логвинович, А.С.** Сонохимическое модифицирование поверхности никеля молибденовой кислотой и продуктами ее поликонденсации / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 1. – С. 81–85.

3. **Логвинович, А.С.** Сонохимическое модифицирование поверхности никеля в присутствии ванадиевой кислоты / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О.А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2015. – Вып. 11. – С. 81–86.

4. Электрохимический синтез металл-матричных нанокompозитов на основе слоистых оксидов – носителей ингибиторов коррозии / **А.С. Логвинович**, Т.В. Свиридова, Т.М. Якименко, Д.В. Свиридов // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О.А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2016. – Вып. 12. – С. 89–95.

5. Подавление коррозионных процессов на поверхности никеля с использованием сонохимически иммобилизованных контейнерных структур на основе оксидов переходных металлов / **А.С. Логвинович**, Т.В. Свиридова, В.Е. Агабеков, Д.В. Свиридов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2017. – № 2. – С. 21–27.

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

7. Сонохимический синтез нанодисперсных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия / **А.С. Логвинович**, Т.В. Свиридова, Л.Ю. Садовская, Д.В. Свиридов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2018. – № 2. – С. 3–9.

Статьи в зарубежных научных рецензируемых изданиях

8. Сонохимическая иммобилизация молибден-оксидных нанокластеров к поверхности никеля / Т.В. Свиридова, **А.С. Логвинович**, А.В. Кондратюк, Д.В. Свиридов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : сб. научн. тр. / Тверск. гос. ун-т ; редкол.: В.М. Самсонов [и др.]. – Тверь, 2014. – Вып. 6. – С. 335–341.

9. Самозалечивающиеся покрытия в виде металл-матричных нанокompозитов на основе слоистых оксидов – носителей функциональных соединений / **А.С. Логвинович**, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов, А.В. Капариха // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : сб. научн. тр. / Тверск. гос. ун-т ; редкол.: В.М. Самсонов [и др.]. – Тверь, 2016. – Вып. 8. – С. 225–230.

10. Sviridova, T.V. Electrochemical growing of Ni–MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism / T.V. Sviridova, **A.S. Logvinovich**, D.V. Sviridov // Surf. Coat. Technol. – 2017. – Vol. 319. – P. 6–11.

11. Solvothermal synthesis of nanostructured molybdenum-vanadium oxides with high concentration of redox centers / T.V. Sviridova, **A.S. Logvinovich**, D.V. Sviridov, A.I. Kokorin // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures* / ed. by V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2017. – P. 263–266.

12. Микротрибологические свойства металл-матричных нанокмозитов на основе слоистых оксидов, выполняющих функции наноконтейнеров / **A.C. Логвинович**, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов, А.В. Капариха // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* : сб. научн. тр. / Тверск. гос. ун-т ; редкол.: В.М. Самсонов [и др.]. – Тверь, 2017. – Вып. 9. – С. 278–282.

13. Solvothermally-derived MoO₃-benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems / **A.S. Logvinovich**, T.V. Sviridova, E.A. Konstantinova, A.I. Kokorin, D.V. Sviridov // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – P. 11131–11136.

Материалы конференций

14. **Логвинович, А.С.** Сонохимическое поверхностное модифицирование электрохимических никелевых покрытий / А.С. Логвинович // *Материалы XVI Республиканской научно-методической конференции молодых ученых, Брест, 16 мая 2014 г.* : в 2 ч. / Брест. гос. ун-т ; редкол.: В.В. Зданович [и др.]. – Брест, 2014. – Ч. 2. – С. 53–55.

15. **Логвинович, А.С.** Сонохимическое модифицирование электрохимически осажденного никеля / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, А.В. Кондратюк // *Сборник работ 71-й научной конференции студентов и аспирантов Белорусского государственного университета, Минск, 18–21 мая 2014 г.* : в 3 ч. / Издательский центр БГУ. – Минск, 2014. – Ч. 1. – С. 315–319.

16. **Логвинович, А.С.** Синтез металл-матричных композитов с оксидными наполнителями контейнерного типа / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова // *Материалы XVII Республиканской научно-методической конференции молодых ученых, Брест, 15 мая 2015 г.* : в 2 ч. / Брест. гос. ун-т ; редкол.: А.Е. Будько [и др.]. – Брест, 2015. – Ч. 1. – С. 109–111.

17. **Логвинович, А.С.** Модифицирование никеля слоистыми оксидами – носителями функциональных соединений / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова // *Сборник работ 72-й научной конференции студентов и аспирантов Белорусского государственного университета, Минск, 11–22 мая 2015 г.* : в 3 ч. / Издательский центр БГУ. – Минск, 2015. – Ч. 1. – С. 146–150.

18. **Логвинович, А.С.** Системы активной защиты от коррозии на основе пленок слоистых оксидов / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова // *Химико-экологические аспекты научно-исследовательской работы* : материалы III Международной научно-практической конференции студентов и магистрантов, проведенной в рамках

III Международного форума студентов сельскохозяйственного, биологического и экологического профилей «Химия в содружестве наук», Горки, 19–21 мая 2015 г. / Белорус. гос. сель.-хоз. акад. ; редкол.: П.А. Саскевич [и др.]. – Горки, 2015. – С. 47–50.

19. **Логвинович, А.С.** Сонохимическое модифицирование поверхностей металлов полиоксокислотами / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова // Материалы 48 Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов, посвященной 50-летию университета, Витебск : в 2 т. / Витеб. гос. технол. ун-т ; редкол.: Е.В. Ванкевич [и др.] – Витебск, 2015. – Т. 2. – С. 97–99.

20. **Логвинович, А.С.** Наногетерогенные функциональные покрытия на основе триоксида молибдена / А.С. Логвинович, Л.Ю. Садовская, Т.В. Свиридова // От идеи к инновации : материалы XXII Республиканской студенческой научно-практической конференции, Мозырь, 23 апреля 2015 г. : в 2 ч. / Мозырь. гос. пед. ун-т им. И.П. Шамякина ; редкол.: И.Н. Кравец [и др.]. – Мозырь, 2015. – Ч. 1. – С. 218.

21. **Логвинович, А.С.** Синтез композитов на основе оксида молибдена контейнерного типа / А.С. Логвинович, Л.Ю. Садовская, В.В. Саркисов // Научные стремления – 2019 : материалы конференции, Минск, 11–12 декабря 2019 г. : в 2 ч. / Лаборатория интеллекта. – Минск, 2019. – Ч. 2. – С. 75–77.

Тезисы докладов

22. Сольвотермический синтез смешаннооксидных гетерогенных катализаторов, гибридных фотокаталитических систем и защитно-коррозионных покрытий / Т.В. Свиридова, А.А. Антонова, Ю.В. Скакун, **А.С. Логвинович**, Д.В. Свиридов // Будущее технической науки : материалы XIII Международной молодежной науч.-техн. конф., Нижний Новгород, 23 мая 2014 г. / Нижегородский гос. технич. университет им. Р.Е. Алексеева ; редкол.: Н.Ю. Бабанов [и др.]. – Нижний Новгород, 2014. – С. 375.

23. **Logvinovich, A.S.** Sonochemical surface modification of galvanic nickel in the presence of vanadium acid / A.S. Logvinovich, T.V. Sviridova, D.V. Sviridov // Sviridov readings 2015 : book of Abstracts of 7th Int. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, 7–11 April 2015 / BSU ; ed. by: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk, 2015. – P. 22.

24. Исследование полимеризационного равновесия в водных растворах молибденовой кислоты / Т.В. Свиридова, Л.Ю. Садовская, **А.С. Логвинович**, Д.В. Свиридов // Аналитика РБ–2015 : тез. докл. четвертой Респ. конф. по аналитической химии с международным участием, Минск, 15–16 мая 2015 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 71.

25. **Логвинович, А.С.** Сдвиг равновесия в водных растворах полимолибденовой кислоты в контакте с металлами-восстановителями / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов // Аналитика РБ–2017 : тез. докл. 5-й Респ. конф. по аналитической химии с международным участием, Минск,

19–20 мая 2017 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2017. – С. 177.

Патент

26. Способ получения композиционного защитного покрытия на основе металла: евразийский пат. № 029776: C25D 15/00 (2006.01) / **А.С. Логвинович**, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов, В.Е. Агабеков; дата публ. 31.05.2018.

РЕЗЮМЕ

Логвинович Александр Сергеевич

Синтез и свойства металл-матричных композитов на основе оксидных частиц – носителей функциональных соединений

Ключевые слова: триоксид молибдена, триоксид вольфрама, пентаоксид ванадия, метастабильные оксиды, слоистые кристаллы, азолы, интеркаляты, ингибиторы коррозии, металл-матричные композиты, никель, медь, цинк, электрохимия, коррозия, трибокоррозия.

Цель работы состояла в разработке методов получения металл-матричных и сэндвичеподобных композитов с функцией автономной защиты от коррозии на основе метастабильных слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, интеркалированных азолами, а также изучении устойчивости полученных композитов в депассивирующих средах и в условиях окислительного изнашивания.

Методы исследования: электронная и атомно-силовая микроскопии, рентгенофазовый анализ, нейтронография, ЭПР, ИК-, атомно-эмиссионная, рентгенофлуоресцентная спектроскопии, стандартные методы изучения коррозионной стойкости и трибологической устойчивости металлических пленок, нанотрибологические исследования.

Полученные результаты и их новизна: предложены оригинальные методы соноиндуцированного и электрохимического осаждения защитных композитных пленок на поверхности никеля и железа на основе аморфных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия, армированных нанокристаллами указанных оксидов, и содержащих окклюдированные азолы, выполняющие роль антикоррозионного агента. Разработан способ синтеза интеркалированных азолами дисперсных оксидов переходных элементов на основе термостимулированной поликонденсации координированных азолами полиоксометаллатов в сольвотермических условиях. С помощью нейтроно- и рентгенографического исследования, а также с использованием ЭПР-спектроскопии установлена структура интеркалированных оксидов и характер взаимодействий между молекулами азолов и доменными блоками в оксидной матрице. Полученные за счет включения частиц интеркалированных азолами оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в никелевый, медный и цинковый гальванические осадки металл-матричные композиты с функцией дозированного выделения антикоррозионных агентов демонстрируют высокую устойчивость (в 5,2 раза превышающую устойчивость индивидуальных металлов) в агрессивных и депассивирующих средах, а также высокую износостойкость, являющуюся результатом подавления явлений трибокоррозии.

Область применения: защита конструкционных материалов от коррозии, создание износостойких материалов.

РЭЗІЮМЭ

Лагвіновіч Аляксандр Сяргеевіч

Сінтэз і ўласцівасці метал-матрычных кампазітаў на аснове аксідных часціц - носьбітаў функцыянальных злучэнняў

Ключавыя словы: трыаксід малібдэну, трыаксід вальфраму, пентааксід ванадыю, метастабільныя аксіды, слаістыя крышталі, азолы, інтэркаляты, інгібітары карозіі, метал-матрычныя кампазіты, нікель, медзь, цынк, электрахімія, карозія, трыбакарозія.

Мэта працы складалася з распрацоўкі метадаў атрымання метал-матрычных і сэндвічпадобных кампазітаў з функцыяй аўтаномнай абароны ад карозіі на аснове метастабільных слаістых аксідаў малібдэну, вальфраму і ванадыю, інтэркаліраваных азоламі, а таксама вывучэння атрыманых кампазітаў у дэпасівіруючым асяроддзі і ва ўмовах акісляльнага зносу.

Метады даследавання: электронная і атамна-сілавая мікраскапіі, рэнтгенафазавы аналіз, нейтронаграфія, ЭПР, ІЧ-, атамна-эмісійная, рэнтгенафлуарэсцэнтная спектраскапіі, стандартныя метады вывучэння каразійнай стойкасці і трыбалагічнай устойлівасці металічных плёнак, нанатрыбалагічныя даследаванні.

Атрыманыя вынікі іх навізна: прапанаваны арыгінальныя метады сонгаіндуцыраванага і электрахімічнага асаджэння зашчытных кампазітных плёнак на паверхні нікеля і жалеза на аснове аморфных аксідаў малібдэну, вальфраму, ванадыю, арміраваных нанакрышталімі ўказаных аксідаў, якія змяшчаюць аклюдаваныя азолы, якія выконваюць ролю антыкаразійных агентаў. Распрацаваны спосаб сінтэзу інтэркаліраваных азоламі дысперсных аксідаў пераходных элементаў на аснове тэрмасцімуляванай полікандэнсацыі каардынаваных азоламі поліоксаметалатаў у сальватэрмічных умовах. З дапамогай нейтрона- і рэнтгенаграфічнага даследавання, а таксама з выкарыстаннем ЭПР-спектраскапіі ўсталявана структура інтэркаліраваных аксідаў і характар узаемадзеяння паміж малекуламі азолаў і даменнымі блокамі ў аксіднай матрыцы. Атрыманыя за кошт уключэння часціц інтэркаліраваных азоламі аксідаў малібдэну, вальфраму і ванадыю ў нікелевы, медны і цынкавы гальванічныя асадкі метал-матрычныя кампазіты з функцыяй дазіраванага выпускання антыкаразійных агентаў дэманструюць высокую стойкасць (у 5,2 разы перавышаючую стойкасць індывідуальных металаў) у агрэсіўных і дэпасівіруючых асяроддзях, а таксама высокую зносастойкасць, якая з'яўляецца рэзультатам падаўлення з'яў трыбакарозіі.

Галіна выкарыстання: абарона канструкцыйных матэрыялаў ад карозіі, стварэнне зносастойкіх матэрыялаў.

SUMMARY

Logvinovich Alexander Sergeevich

Synthesis and properties research of metal-matrix composites containing oxide particles which behave as the carriers of functional compounds

Keywords: molybdenum trioxide, tungsten trioxide, vanadium pentoxide, metastable oxides, layered crystals, azoles, intercalates, corrosion inhibitors, metal-matrix composites, nickel, copper, zinc, electrochemistry, corrosion, tribocorrosion.

The aim of the work was to develop methods for preparation of metal-matrix and sandwich-like corrosion-protecting composites based on metastable layered molybdenum, tungsten and vanadium oxides intercalated with azoles, as well as to investigate the stability of these composites in the depassivating media and under oxidation conditions.

Research methods: electron and atomic force microscopy, X-ray diffraction, neutronography, EPR, IR, atomic emission, and X-ray fluorescence spectrometers, methods of investigation corrosion and wear resistance, nanotribology techniques.

The **obtained results and their novelty.** The sono- and electrochemically-induced growing of protective composite films consisting of amorphous molybdenum, tungsten, and vanadium oxides reinforced with nanocrystals doped with corrosion inhibitors (azoles) have been developed. A novel approach to the synthesis of azole-intercalated transition metal oxides *via* thermostimulated polycondensation of azole-coordinated polyoxometallates under solvothermal conditions has been proposed. The structure of the intercalated oxides and the nature of interactions between azole molecules and domain blocks in the oxide matrix were established using neutron and X-ray diffraction techniques as well as EPR spectroscopy. The metal-matrix composites obtained by incorporation of azole-intercalated molybdenum, tungsten and vanadium oxides in the galvanic nickel, copper and zinc capable to release corrosion inhibitors demonstrate up to 5.2-fold increase of corrosion stability as compared to bare metal and the enhanced wear resistance resulting from suppression of tribocorrosion.

Fields of application: protection of constructional materials against corrosion, wear-resistant materials.



Подписано в печать 23.09.2020 г. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,51.
Тираж 60 экз. Заказ 347.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-
вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№2/41 от 29.01.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.