



Л. И. Степанова, Т. В. Мозолевская,  
Т. И. Бодрых

---

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $Ni-MoO_3(WO_3)$

**В**ажность поиска новых принципов создания тонкопленочных композитных материалов очевидна и вытекает из все расширяющихся потребностей практики. Имеющиеся в настоящее время литературные данные свидетельствуют о том, что основной проблемой в области получения и эксплуатации металлических покрытий является улучшение их функциональных свойств, особенно в отношении коррозионного и трибологического износа. Одним из перспективных в данном направлении исследований является получение так называемых композиционных покрытий, представляющих собой металлическую матрицу с вкраплением мелкодисперсных частиц твердой фазы (оксидов, карбидов, боридов, нитридов, силицидов, угля, алмаза и др.). Интерес к такого рода системам обусловлен наличием не до конца реализованных к настоящему времени возможностей воздействовать на их состав и микроструктуру и тем самым изменять их свойства. Получают композиционные покрытия известными гальваническими методами с той лишь разницей, что вместо обычных гомофазных электролитов используют электролиты-суспензии, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы нано- или микрометрового (обычно 0,1–3 мкм) размера. Эти покрытия сочетают свойства металла и дисперсной фазы и, как правило, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, микротвердостью, повышенными износо- и жаропрочностью. До сих пор нет общепризнанной физико-химической модели формирования композиционных покрытий, что связано с тем, что во многом не ясны движущие силы, способствующие включению частиц дисперсной фазы в матрицу металла. Практически нет работ, посвященных изучению взаимодействия матрицы из металла с частицами дисперсной фазы. Сведения о путях получения композиционных материалов «металл – неорганические дисперсные частицы» и их свойствах чаще всего носят рецептурный характер и не до конца систематизированы. Однако даже краткий анализ данных [1–4] позволяет сделать вывод о большом разнообразии свойств и наличии значительного числа факторов, влияющих на состав и структуру этих пленочных систем.

Сложной является и проблема синтеза самой дисперсной фазы, т. к. процесс получения нано- и ультрамалых частиц трудо- и энергоемок. Использование при осаждении композиционных металлических покрытий высокодисперсных частиц оксидов, получаемых из коллоидных растворов и характеризую-

щихся более высокой реакционной способностью, чем их крупнокристаллические аналоги, может привести к получению материалов с новым комплексом свойств. Несмотря на простоту синтеза и доступность исходных реагентов, до сих пор никто из исследователей не пытался применять коллоидные растворы для получения нано- и микродисперсных частиц оксидов с целью их использования в качестве дисперсной фазы при формировании композитных пленок «металл – оксид металла» из растворов электрохимическим путем. Нет данных о том, каким путем можно стабилизировать частицы оксидов в составе многокомпонентных растворов, из которых формируются композитные пленки, сколько оксида может включиться в матрицу металла, как изменяются физико-механические свойства композитных металлооксидных пленок в сравнении с пленками металла. В то же время ясно, что использование такой дисперсной фазы открывает возможности синтеза композиционных материалов нового типа, в которых размер частиц включенной в матрицу металла дисперсной фазы можно регулировать от наноразмерного до микронного.

В статье приводятся результаты исследования, позволившего установить, что получаемые из коллоидных растворов высокодисперсные оксиды молибдена(VI) и вольфрама(VI) могут быть использованы при формировании композитных пленок «никель – оксид металла» и что такие композиционные материалы характеризуются повышенной износостойкостью.

В исследовании использовались образцы триоксидов с различным содержанием воды, количество которой определялось условиями термической обработки первоначально получаемых образцов. Триоксиды молибдена и вольфрама синтезировали из растворов соответствующих кислот, получаемых методом ионного обмена между растворами солей этих металлов и сильнокислотным катионитом в H-форме. Концентрации вольфрамата и молибдата и скорость пропускания их растворов через катионит подбирали таким образом, чтобы растворы вольфрамовой и молибденовой кислот содержали как можно меньше их примесей. Образцы триоксида молибдена получали посредством термообработки в различных условиях раствора молибденовой кислоты. Золи триоксида вольфрама формировались при механических или ультразвуковых воздействиях на гели вольфрамовой кислоты, образующиеся при хранении ее растворов. Для синтеза оксидов обоих металлов использовали также приемы гидротермального воздействия на растворы соответствующих кислот при давлении 0,2–2 МПа. В качестве металла-матрицы композитных пленок изучаемого типа использовался никель, формируемый при электрохимическом восстановлении его ионов из стандартного никелевого электролита, содержащего сульфат и хлорид никеля, а также борную кислоту (рН = 4,6–5,0) [5].

## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НИКЕЛЬ – ОКСИД МОЛИБДЕНА

Совокупность полученных экспериментальных результатов систематического исследования [6–9] влияния способа и условий синтеза триоксида молибдена на размер, дисперсность, форму, структуру, состав и электрокинетические свойства образующихся оксидных частиц позволила сделать вывод о том, что основное влияние на ход формирования ультра- и микродисперсных фаз MoO<sub>3</sub> оказывают следующие особенности этого процесса: образование на стадии ионного об-

мена различных типов олигомеров-прекурсоров (одно- и двумерных), отличающихся по характеру (в частности, по направленности) роста при протекании дальнейшей поликонденсации, и наличие выраженного индукционного периода образования способных к дальнейшему росту зародышей твердой фазы. При этом состав и структура исходных низкополимерных продуктов (прекурсоров) определяется при контролируемых значениях рН прежде всего концентрацией молибденовой кислоты, а продолжительность индукционного периода зависит как от условий синтеза (температуры, давления), так и от концентрации раствора, в котором происходит кристаллизация. Указанные особенности формирования твердой фазы триоксида молибдена из растворов полимолибденовой кислоты позволили предложить методику двухстадийного синтеза (кратковременный нагрев концентрированного раствора полимолибденовой кислоты – разбавление – продолжительный нагрев), позволяющую эффективно управлять структурой зародышей, изменяя продолжительность индукционного периода процесса формирования твердой фазы и создавая условия для перекристаллизации растущих частиц. Варьирование продолжительности отдельных стадий синтеза, температурного режима, исходной концентрации и степени разбавления позволяет в широких пределах изменять размеры и морфологию образующихся частиц  $\text{MoO}_3$ , а также выход твердой фазы.

С использованием схемы двухстадийного синтеза может быть получен широкий набор ультра- и микродисперсных частиц  $\text{MoO}_3$  различной морфологии: частицы триоксида молибдена, имеющие форму, близкую к сферической (рис. 1, а), формируются в процессе термостатирования при температуре кипения в течение 1–3 мин (размеры соответственно 30–100 и 100–250 нм) свеже-синтезированного концентрированного (0,5 М), а затем в течение 4 ч разбавленного (0,1 М) растворов молибденовой кислоты, образующийся продукт представляет собой смесь гексагонального  $\text{MoO}_3$  (70–80 масс. %) и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30–20 масс. %); микрокристаллы (1–9 мкм и более) в форме правильных параллелепипедов (рис. 1, б) формируются в тех же условиях в присутствии в растворе дополнительно молибдата натрия в количестве  $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  М и включают фазы гексагонального  $\text{MoO}_3$  (60–70 масс. %) и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (40–30 масс. %); игольчатые частицы размерами до нескольких микрометров (рис. 1, в) получают при использовании состаренной при комнатной температуре в течение 1 мес молибденовой кислоты и состоят из гексагонального  $\text{MoO}_3$  (70–80 масс. %) и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30–20 масс. %).

Существенное повышение выхода триоксида молибдена (до 80 % и более) достигается при проведении процесса термостимулированной поликонденсации в условиях гидротермального синтеза [8], однако в этом случае не удается варьировать размер и морфологию частиц  $\text{MoO}_3$ : как правило, образуются оксидные частицы в форме игл или параллелепипедов микрометровых размеров (рис. 2, а), поскольку теряется возможность проведения процесса синтеза в две стадии и целенаправленного воздействия на размер и реакционную способность олигомеров в маточном растворе. Отличительной чертой данного метода также является параллельное воздействие на процесс формирования твердой фазы как повышенных давлений, так и температуры, что, как показал эксперимент, в совокупности способно в отличие от синтеза при обычном давлении нивелировать последст-

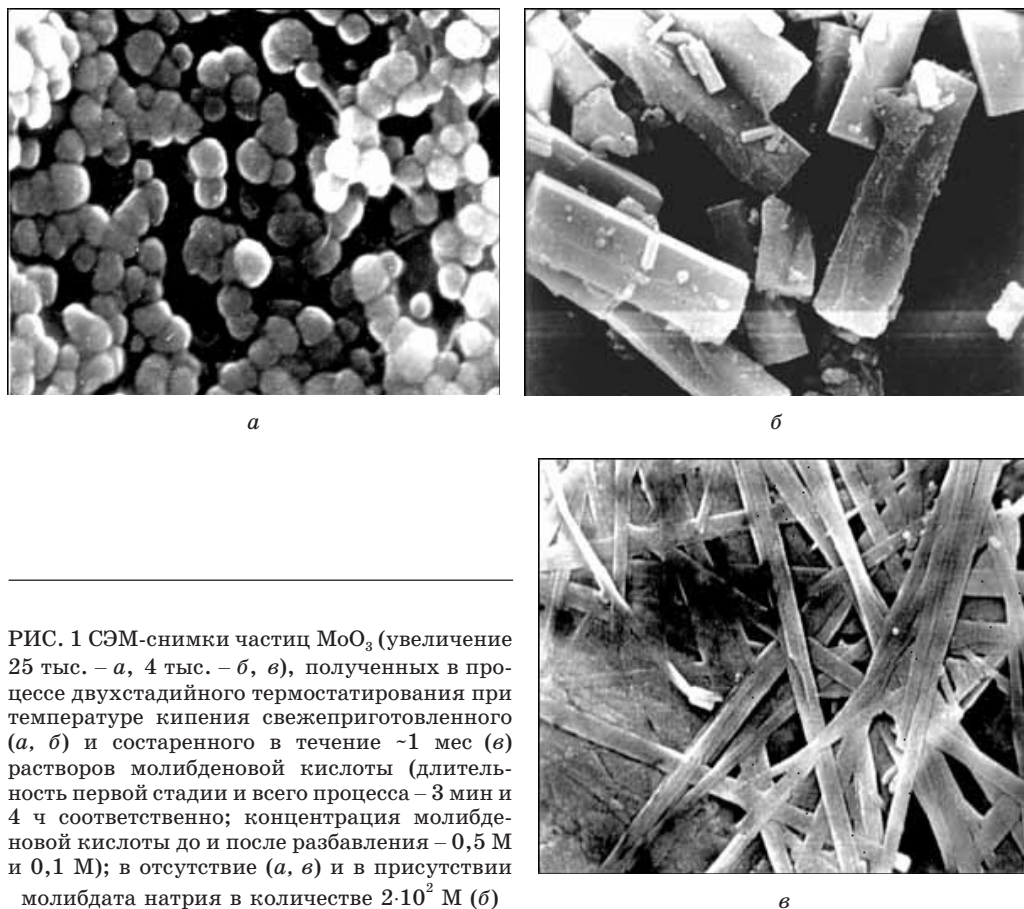


РИС. 1 СЭМ-снимки частиц MoO<sub>3</sub> (увеличение 25 тыс. – *а*, 4 тыс. – *б*, *в*), полученных в процессе двухстадийного термостатирования при температуре кипения свежеприготовленного (*а*, *б*) и состаренного в течение ~1 мес (*в*) растворов молибденовой кислоты (длительность первой стадии и всего процесса – 3 мин и 4 ч соответственно; концентрация молибденовой кислоты до и после разбавления – 0,5 М и 0,1 М); в отсутствие (*а*, *в*) и в присутствии молибдата натрия в количестве  $2 \cdot 10^2$  М (*б*)

вия спонтанной поликонденсации (проходящей, например, в результате длительного старения молибденовой кислоты или в результате термостимулированной поликонденсации при обычном давлении). В то же время варьирование концентрации растворов молибденовой кислоты в пределах 0,1–0,5 М при гидротермальном синтезе наряду с иглоподобными частицами неправильной формы позволяет получать цепочечные агрегаты округлых частиц размером 250–500 нм (рис. 2).

Полученные конденсацией молибденовой кислоты ультрадисперсные частицы триоксида молибдена заряжены отрицательно и характеризуются высокой электрофоретической подвижностью. Величина электрокинетического потенциала в случае ультрадисперсного MoO<sub>3</sub> составляет 82 мВ. За счет адсорбции поверхностно-активных веществ (в частности, алкилбензилдиметиламмоний хлорида) можно добиться изменения как заряда, так и электрокинетического потенциала частиц MoO<sub>3</sub>. Электрохимические измерения с использованием угольного пастового электрода свидетельствуют о том, что полученные образцы дисперсного триоксида молибдена характеризуются способностью к восстановлению, которая растет при переходе от слоистых микрокристаллов к ультрадисперсному MoO<sub>3</sub> (рис. 3).

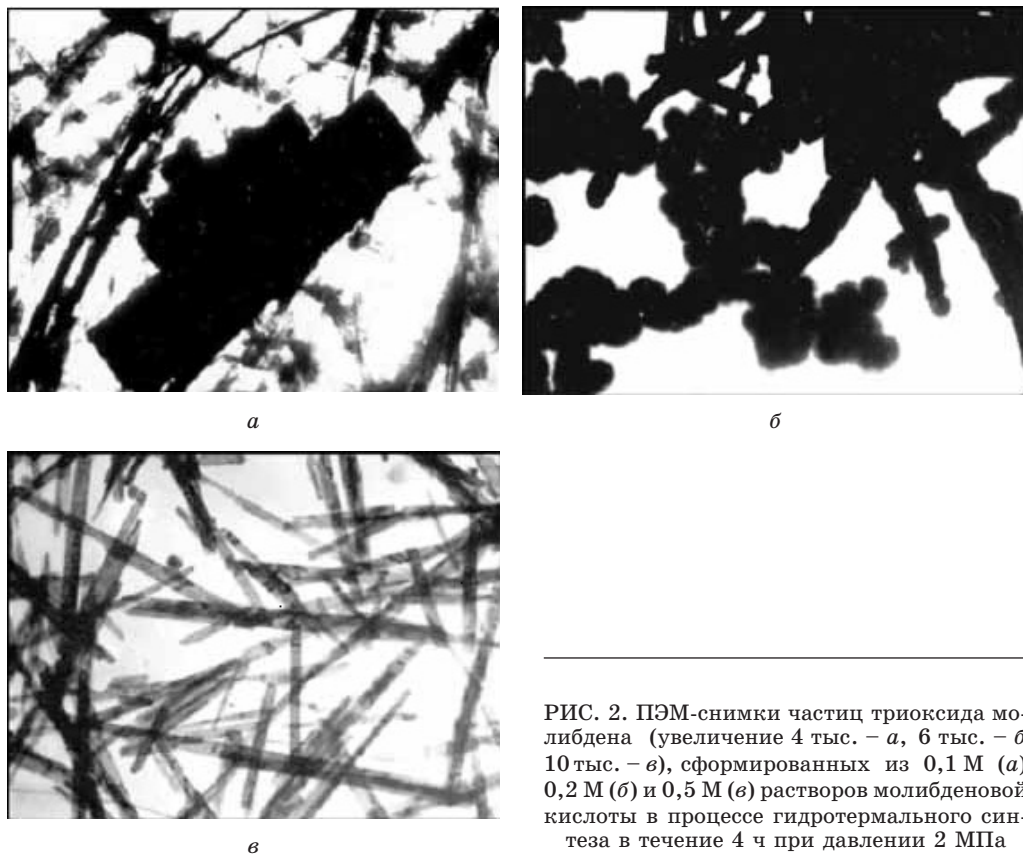


РИС. 2. ПЭМ-снимки частиц триоксида молибдена (увеличение 4 тыс. – *а*, 6 тыс. – *б*, 10 тыс. – *в*), сформированных из 0,1 М (*а*), 0,2 М (*б*) и 0,5 М (*в*) растворов молибденовой кислоты в процессе гидротермального синтеза в течение 4 ч при давлении 2 МПа

Установлено, что частицы  $\text{MoO}_3$  эффективно инкорпорируются в растущие никелевые пленки в процессе их электрохимического осаждения с образованием композита  $\text{Ni-MoO}_3$  [10–15]. В большинстве экспериментов в качестве дисперсной фазы использовались сферические частицы триоксида молибдена размером 100–250 нм (ультрадисперсный  $\text{MoO}_3$ ; рис. 1, *а*) и слоистые кристаллы размером 3–10 мкм (микродисперсный  $\text{MoO}_3$ ), характеризующиеся наибольшей стабильностью (не менее 7 сут) в электролите никелирования (рис. 1, *б*).

Выполненное электрохимическое исследование показало, что в случае умеренно концентрированных электролитов-суспензий (содержание дисперсной фазы в электролите 3 г/л для ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  и 0,25 г/л для микрокристаллического  $\text{MoO}_3$ ) присутствие в растворе осаждения дисперсной фазы приводит к некоторому увеличению скорости электровосстановления никеля, что можно связать как с наличием у  $\text{MoO}_3$  собственной редокс-активности, открывающей возможность для распространения процесса разряда ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на инкорпорированные оксидные частицы, так и с обнаруженной с использованием спектрофотометрических методов способностью дисперсного  $\text{MoO}_3$  связывать (координировать) ионы никеля из электролита осаждения (характерно прежде всего для ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$ ). Восстановленные формы дисперс-



ного триоксида молибдена, функционирующего как редокс-катализатор, эффективно окисляются ионами Ni<sup>2+</sup>, и по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии дисперсный MoO<sub>3</sub> входит в состав композиционного пленочного покрытия в полностью окисленном состоянии.

Содержание MoO<sub>3</sub> в композитах, полученных из электролитов-суспензий с концентрацией < 3 г/л, составляет 1–4 масс. %, причем по данным оже-электронной спектроскопии с ионным травлением оксидная компонента равномерно распределена в пределах осажденного слоя композита мультимикронной толщины. Осаждение композитов из суспензий с концентрацией дисперсной фазы > 3 г/л сопровождается обогащением осадка оксидом (до 12 масс. %) и снижением общей скорости осаждения, что связано с подавлением электрокристаллизации никеля вследствие блокирования его электрохимического осаждения молибдатами и низкомолекулярными полимолибдатами, переносимыми с дисперсной фазой и(или) являющимися продуктом частичного растворения оксида. Использование суспензий MoO<sub>3</sub>, дополнительно стабилизированных адсорбцией поверхностно-активных веществ, открывает возможность дальнейшего повышения содержания оксида в никелевой матрице.

Наличие собственной редокс-активности способствует капсулированию оксидных частиц в никелевой матрице (это хорошо прослеживается в оже-электронных и рентгенофотоэлектронных спектрах, полученных на разных стадиях ионного травления, и подтверждается результатами прямых пространственно-селективных измерений с помощью электронного микронзонда – рис. 4), что, в свою очередь, способствует достижению высокого уровня адгезии инкорпорируемых дисперсий и является важным фактором, влияющим на микрогеометрию поверхности получаемой композитной пленки. Электронно-микроскопическое исследование показало, что инкорпорирование дисперсной фазы в металлические пленки сложным образом

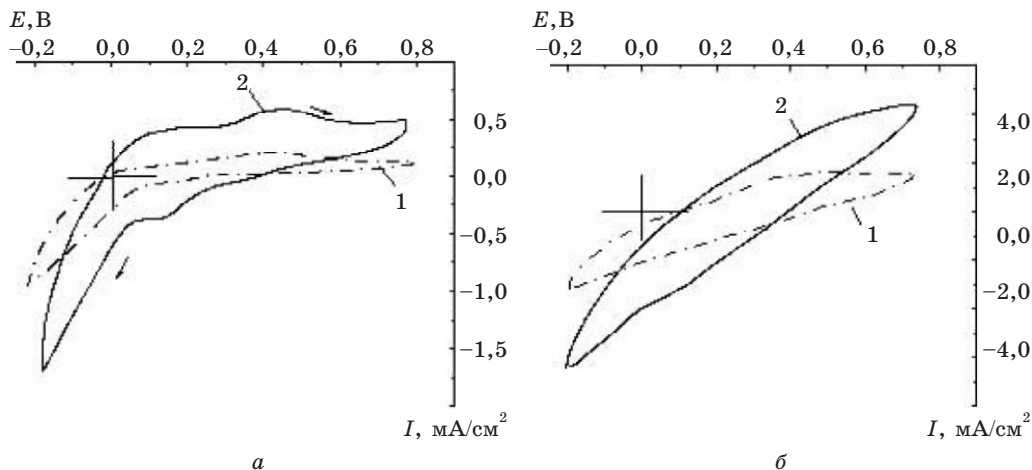


РИС. 3. Циклические вольтамперометрические кривые для угольного пастового электрода с нанесенными частицами триоксида молибдена. Электроактивные фазы: а – слоистые кристаллы MoO<sub>3</sub> (рис. 1, б); б – ультрадисперсный триоксид молибдена (рис 1, а). Скорость разворота потенциала 10<sup>-2</sup> В/с (1), 10<sup>-1</sup> В/с (2)

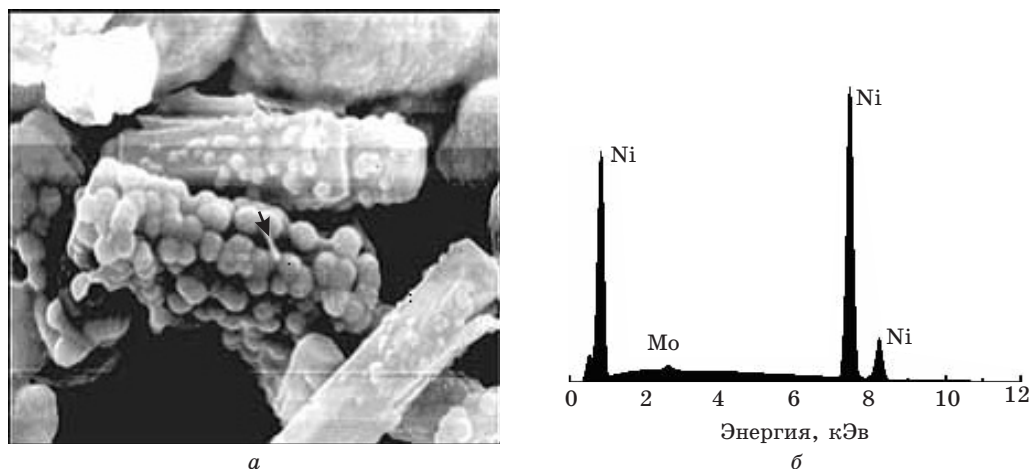


РИС. 4. Фотографическое изображение микрокристаллов MoO<sub>3</sub>, растающих в пленку никеля (а), и рентгенофлуоресцентный спектр (б), полученный в точке, отмеченной стрелкой

влияет на структуру поверхности образующегося композита: в то время как соосаждение никеля с ультрадисперсным MoO<sub>3</sub> способствует кристаллизации более мелкозернистых осадков (размер зерна 300–400 нм) по сравнению с никелем (размер зерна 500–700 нм), использование в качестве дисперсной фазы частиц MoO<sub>3</sub> микрометровых размеров, способных инициировать электрокристаллизацию металла, приводит к появлению на поверхности формирующейся композитной пленки выступов размером до 100 мкм, состоящих из агрегатов зерен никелевой матрицы размером 400–850 нм; в результате среднее арифметическое отклонение профиля поверхности композитов с инкорпорированными микрометровыми частицами достигает 2 мкм, в то время как данный показатель для пленок никеля и композитов с инкорпорированным ультрадисперсным MoO<sub>3</sub> не превышает 0,6–0,8 мкм.

Установлено, что наибольшее влияние на коррозионные и трибологические свойства никеля оказывает инкорпорирование ультрадисперсного MoO<sub>3</sub> (сферических частиц размером 100–250 нм): его коррозионная устойчивость при этом увеличивается в ~2 раза, а износостойкость (в зависимости от содержания оксидной фазы и условий испытаний) – в 5–15 раз. Комплексное трибологическое исследование показало, что увеличение износостойкости в случае инкорпорирования в объем никеля ультрадисперсного MoO<sub>3</sub> связано прежде всего с повышением микротвердости (от 3090 МПа до 4950 МПа). Повышение износостойкости, наблюдающееся в случае инкорпорирования в никелевую матрицу слоистых микрокристаллов MoO<sub>3</sub>, является в значительной мере следствием снижения коэффициента трения от 0,30 до 0,05, т. е. до значений, характерных для антифрикционных систем (см. табл.).

В целом в зависимости от размера и морфологии частиц MoO<sub>3</sub>, используемых в качестве дисперсной фазы, могут быть получены композитные пленки как антифрикционного (коэффициент трения меньше 0,15), так и фрикционного типа (коэффициент трения больше 0,40).

**Микротвердость и трибологические характеристики  
композитов Ni-MoO<sub>3</sub>**

$S_{MoO_3}$ в электролите, г/л	Характеристика MoO <sub>3</sub>	Условия осаждения композитов	$S_{MoO_3}$ в композите, масс. %	Микротвердость, МПа	Коэффициент трения	Интенсивность изнашивания* в зависимости от условий испытаний
0	–	$t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , $i = 2 \text{ A/дм}^2$	0	3090	0,30	$2,15 \cdot 10^{-7} - 5,25 \cdot 10^{-7}$ **; $0,15 \cdot 10^{-6}$ ***
0,01	Сферические частицы размером 100–250 нм		0,7	3935	–	$0,90 \cdot 10^{-7}$ **
0,05			1,0	4825	–	$0,87 \cdot 10^{-7}$ **
0,10			1,1	3985	–	$0,75 \cdot 10^{-7}$ **
0,25			1,3	4345	0,40	$0,50 \cdot 10^{-7} - 0,85 \cdot 10^{-7}$ **
0,50			1,5	4950	0,37–0,55	$0,26 \cdot 10^{-7} - 0,77 \cdot 10^{-7}$ **; $0,06 \cdot 10^{-6}$ ***
0,05	Слоистые кристаллы размером 3–10 мкм		1,3	3205	0,08	$0,06 \cdot 10^{-6}$ ***
0,10			1,6	2970	0,08	$0,07 \cdot 10^{-6}$ ***
0,25			1,6	3045	–	$0,15 \cdot 10^{-6}$ ***
0,50			2,2	3047	0,07	$0,36 \cdot 10^{-6}$ ***
1,00			3,1	3110	0,06	$0,45 \cdot 10^{-6}$ ***
3,00			6,5	3290	0,05	$0,17 \cdot 10^{-6}$ ***

\* Отношение толщины изношенного слоя к длине пути трения.

\*\* Стандартная машина трения (СМТ-1, тест ASTM).

\*\*\* Возвратно-поступательная машина трения (ВПМТ).



## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НИКЕЛЬ – ТРИОКСИД ВОЛЬФРАМА

Растворы вольфрамовой кислоты при их старении в обычных условиях формируют гели, которые самопроизвольно либо при разного рода механических воздействиях разрушаются с формированием кристаллических частиц гидратированного триоксида вольфрама [10, 12, 16, 17]. С использованием метода ЭМ установлено, что в суспензии, полученной при механическом разрушении геля триоксида вольфрама, присутствуют как крупные, четко ограниченные частицы довольно правильной формы размерами от 0,3 до 1,5 мкм, так и состоящие из мелких частиц рыхлые, неопределенной формы образования размерами 30–300 нм (рис. 5, *a*).

Использование ультразвука для разрушения геля несколько изменяет картину: происходит дробление частиц и часто они не имеют правильной геометрической формы. При введении в свежеполученный раствор вольфрамовой кислоты катионоактивного поверхностно-активного вещества возрастает индукционный период процесса гелеобразования, и крупные, четко ограниченные частицы оксида в суспензии уже не регистрируются, фиксируются лишь агломераты мелких частиц неправильной формы (рис. 5, *б*). Диспергирование геля с помощью ультразвука приводит к дроблению частиц до раз-

*a**б**в*

РИС. 5. ПЭМ-снимки частиц (увеличение 40 тыс.) триоксида вольфрама, синтезированного золь-гель методом с последующим механическим разрушением геля (*a*), последующим прогревом при давлении 1,5 МПа (*б*), в присутствии ПАВ АВДМ (*в*)

мера 125–700 нм. При гидротермальном синтезе форма и размеры частиц существенно отличаются от частиц, полученных при естественном старении геля вольфрамовой кислоты, и зависят от величины используемого давления. При давлении 1 МПа регистрируются частицы двух типов: своеобразные «снежинки», длина элемента которых составляет 300–350 нм, а ширина 20–70 нм, и небольшое количество четко ограненных четырехгранников, как в суспензиях, сформировавшихся при созревании и разрушении гелей вольфрамовой кислоты, но с меньшими (50–100 нм) размерами. С возрастанием давления до 1,5–2 МПа четырехгранники исчезают и остаются только частицы в форме «снежинок» (рис. 5, б).

Рентгенографически было установлено, что все полученные в данном исследовании образцы триоксида вольфрама являются кристаллическими образованиями, однако синтезированные в разных условиях частицы содержат разное количество воды. Сопоставление результатов термографического исследования, вида ИК-спектров и данных рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод, что при механических способах диспергирования составленного в естественных условиях геля вольфрамовой кислоты образуется дигидрат  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , а в случае гидротермального синтеза – смесь безводного  $WO_3$  и  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ .

Полученные частицы дисперсной фазы вводились в раствор для электрохимического осаждения никеля [10, 12, 14–16, 17]. Электронно-микроскопические исследования показали, что размеры и форма частиц оксида после их выдержки в растворе электролита в течение нескольких суток практически не изменяются.

В присутствии частиц оксида вольфрама скорость осаждения гальванического покрытия понижается, причем степень торможения процесса электроосаждения зависит от способа синтеза, размера частиц, концентрации вводимого оксида и от наличия поверхностно-активного вещества. Введение в электролит частиц дисперсной фазы, полученных при механическом разрушении геля вольфрамовой кислоты, приводит к снижению скорости осаждения в 1,5–1,7 раза. При одинаковой концентрации дисперсной фазы в электролите скорость осаждения композитных пленок в присутствии оксида вольфрама, полученного при ультразвуковом разрушении геля, лишь в 1,2–1,3 раза ниже скорости осаждения никеля, а в случае введения в раствор никелирования дисперсной фазы, синтезированной гидротермальным способом при давлении 1 МПа, она практически не отличается от скорости осаждения никеля.

Атомно-абсорбционный анализ композиционных никелевых покрытий, полученных из раствора гальванического осаждения с дисперсной фазой, синтезированной различными вышеуказанными способами, показал, что все покрытия содержат триоксид вольфрама, причем содержание его в зависимости от способа получения дисперсной фазы и ее концентрации в растворе гальванического никелирования колеблется от 1–2 до 9 %. Больше содержание дисперсной фазы в покрытии наблюдается в случае осаждения его из раствора-суспензии с более крупными частицами оксида, формирующимися при механическом разбивании геля триоксида вольфрама, состаренного в естественных условиях. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в большинстве как свежесозаженных, так и прогретых в течение 2 ч при 200 °С об-

разцов регистрируется только фаза металлического никеля с параметром решетки, соответствующим табличному. С учетом данных спектральных исследований этот факт позволяет предположить, что гидратированный оксид вольфрама включается в металлическую матрицу в виде небольших по размеру образований, локализуясь по границам зерен. В ряде образцов в области малых углов фиксировались рефлексy небольшие интенсивности, которые с учетом литературных данных можно было отнести к поливольфрамовым кислотам. При прогреве указанных образцов эти рефлексy исчезали. ЭМ-исследование морфологии поверхности композитных пленок показало, что она заметно отличается от морфологии поверхности пленок никеля. Наличие фрагментов, значительно превышающих размеры зерен в никелевой пленке, подтверждает, что присутствующие в электролите частицы гидратированного оксида вольфрама включаются в покрытие.

Исследование профиля распределения элементов по толщине композитных пленок методом Оже-спектроскопии свидетельствует о достаточно равномерном распределении дисперсной фазы по толщине пленки композита. Практически параллельное по отношению к кривой содержания вольфрама расположение профиля распределения кислорода в полученных композитных пленках подтверждает, что вольфрам включается в образец в виде соединения с кислородом.

Известно, что наряду с составом электролита, природой и размерами частиц дисперсной фазы существенную роль в процессах формирования композитных пленок играют гидродинамические факторы (скорость диффузии и турбулентной миграции частиц, скорость седиментации, скорость потока электролита и др.), поскольку именно они определяют возможность «налипания» частиц на поверхность электрода и вероятность отрыва частиц от этой поверхности до их зарастания металлом. В наших исследованиях детально этот вопрос не изучался, однако установлена высокая степень зависимости скорости осаждения покрытия и его качества от гидродинамических факторов осаждения, особенно от скорости потока электролита.

Износостойкость композитных пленок никель – гидратированный триоксид вольфрама, как и в случае пленок с триоксидом молибдена, определяется большим числом факторов: предысторией получения дисперсной фазы, ее количеством в электролите, условиями осаждения (плотность тока, температура) и перемешивания. При содержании оксида вольфрама в электролите в количестве 0,2 г/л (содержание оксида в пленке композита ~ 1 масс. %) интенсивность изнашивания вольфрамсодержащей композитной пленки составляет около  $0,6 \cdot 10^{-7}$  и  $0,7 \cdot 10^{-7}$  для пленок с инкорпорированными частицами оксида, полученными при механическом разрушении геля вольфрамовой кислоты или в процессе гидротермального синтеза соответственно (микротвердость пленок достигает 2580 и 3750 МПа).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования разработаны методы синтеза нано- и микрокристаллов триоксидов вольфрама и молибдена, способных при их введении в электролит никелирования эффективно инкорпорироваться в

никелевую матрицу в процессе электрохимического восстановления никеля с образованием композитов Ni–MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>), характеризующихся повышенной износостойкостью. Существенное возрастание износостойкости полученных в результате данного исследования композитных пленок может быть обусловлено как изменением структуры собственно металлической матрицы при внедрении в нее оксидных частиц, так и строением оксидных частиц, синтезированных используемыми в данном исследовании методами. В частности, поскольку триоксиды молибдена и вольфрама, получаемые из растворов соответствующих кислот, имеют слоистое строение [18, 19], вполне вероятно, что при включении в пленку металла они проявляют свойства, сходные со свойствами характеризующегося слоистым строением дисульфида молибдена [20, 21]. Последнее соединение используется как антифрикционная (снижающая коэффициент трения) добавка в композиционных материалах [2–4, 20, 21]. Если эти предположения верны, то появляется достаточно широкая перспектива варьирования физико-механических свойств композитных пленок на основе никеля за счет изменения природы, способа синтеза, размеров и количества вводимых в состав композитных пленок ультра- и микродисперсных частиц оксидов. Поскольку прогрев при 500 °С (с учетом данных термогравиметрических исследований в этих условиях вся вода из гидратной оболочки оксида удаляется) не приводит к ухудшению трибологических свойств композиционных пленок, исследовавшиеся триоксиды выгодно отличаются от полимерных и даже молибденсульфидной дисперсных фаз, претерпевающих химические превращения при термических воздействиях, что заметно ухудшает свойства композитов на их основе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
2. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М., 1983. 200 с.
3. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990. 240 с.
4. Антропов Л. И., Лебединский Ю. М. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев, 1986. 400 с.
5. Гальванотехника. Справочник. М., 1987. 735 с.
6. Мозолева Т. В., Степанова Л. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 2. С. 5.
7. Mozolevskaya T. V., Stepanova L. I. // European Materials Research Society Spring Meeting.: The European Material Conference. E-MRS 2002 Spring Meeting (Symposium Nano and Micro-composite). Strasbourg (France). 2002. P. 21.
8. Мозолева Т. В., Степанова Л. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2003. № 1. С. 17.
9. Мозолева Т. В., Степанова Л. И., Свиридов В. В. // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. II Всерос. конф. (с международным участием). Хилово Псковской обл. 2002. С. 131.
10. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларусі. 2002. № 4. С. 66.
11. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Мозолева Т. В. // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. статей, Новополоцк, 2001. С. 409.

12. *Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И.* // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии в машиностроении: Респ. межведомственный сб. науч. тр. Мн., 2002. Вып. 18. С. 246.
13. *Мозолевская Т. В., Степанова Л. И.* // Химия высокоорганизованных веществ-3: Автореф. III Междунар. конф. СПб., 2001. С. 366.
14. *Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И.* // Гальванотехника, обработка поверхности и экология-2002: Тез докл. Рос. хим.-технол. ин-та. М., 2002. С. 114.
15. *Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Казаченко В. П.* // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. II Всерос. конф. (с междунар. участием). Хилово Псковской обл. 2002. С. 44.
16. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И.* / Там же. С. 142.
17. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 4. С. 27.
18. *Livage J.* // Progr. Solid State Chem. 1988. Vol. 18, № 4. P. 259.
19. *Jolivet J. P.* Metal Oxide Chemistry and Synthesis from Solution to Solid State. Chichester. Weinheim: Wiley. 2000. 321 p.
20. *Chhowalla M., Amaratunga G. A.* // Nature. 2000. Vol. 407, № 9. P. 164.
21. *Wang J., Rose K.C., Lieber C.M.* // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103, № 40. P. 8405.