

Summary

The formations of texture in rapidly solidified Pb foils have been investigated. Depending on the conditions of receiving foils can have texture (111) or double texture (100)+(111). Recrystallization causes weakening of texture (111). Microhardness of the alloys depends on the impurity type and annealing temperature.

УДК 621.357.7

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ, СТРУКТУРА И  
СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ «НИКЕЛЬ-ТРИОКСИД  
МОЛИБДЕНА»**

***Т.В. Свиридова, Л.И. Степанова***  
*НИИ ФХП БГУ*

Получение электрохимических композиционных материалов, представляющих собой металл-носитель с инкорпорированными включениями дисперсной фазы, является одним из перспективных направлений современного материаловедения, открывающим возможность получения функциональных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами. В качестве фаз внедрения широко используются дисперсии полупроводников и диэлектриков, роль которых состоит преимущественно в армировании захватывающего их металлического осадка. В то же время использование в этом качестве оксидов металлов VI группы и, в частности, триоксида молибдена, открывает новые возможности по получению композитных пленок и управлению их свойствами. С одной стороны,  $\text{MoO}_3$  обладает собственной редокс-активностью, что может положительным образом сказаться на ходе процесса соосаждения металла и оксидной фазы; с другой стороны, возможность эффективного управления протекающим по механизму поликонденсации процессом синтеза  $\text{MoO}_3$  в водной среде открывает перспективы простого и высокотехнологичного синтеза указанного оксида в виде дисперсных частиц различного размера и структуры. Цель настоящего исследования состояла в установлении закономерностей формирования композитных пленок  $\text{Ni-MoO}_3$  и разработке принципов управления их свойствами (микротвердостями, трещиноустойчивостью, коррозионными) за счет использования целенаправленно синтезированных ультрадисперсных и микрокристаллических фаз  $\text{MoO}_3$  различной морфологии.

Систематическое исследование влияния способа и условий синтеза триоксида молибдена, получаемого в процессе спонтанной и термостимулированной поликонденсации молибденовой кислоты при атмосферном и повышенных давлениях (так называемый гидротермальный синтез), на размер, дисперсность, форму, структуру, состав и электрокинетические свойства образующихся оксидных частиц позволило предложить методику двухстадийного синтеза (заключающуюся в кратковременном нагреве концентрированного раствора молибденовой кислоты – разбавлении – последующем продолжительном нагреве). Варьирование продолжительности отдельных стадий такого синтеза, а также температурного режима, исходной концентрации и степени разбавления реакционной среды позволяет, как показал эксперимент, в широких пределах изменять размеры и морфологию образующихся частиц  $\text{MoO}_3$ , а также выход твердой фазы за счет эффективного управления структурой зародышей, продолжительностью индукционного периода процесса формирования твердой фазы и создания условий для перекристаллизации растущих частиц. Дополнительные возможности по управлению процессом поликонденсации в растворе молибденовой кислоты и кристаллизации твердой фазы открываются при введении в реакционную среду активных добавок: свободного молибдата (участвует в поликонденсации в виде объемных гептамолибдатов, препятствуя образованию протяженных слоистых кристаллов), ацетона и поли-

винового спирта (стабилизируют продукты кристаллизации  $\text{MoO}_3$ , увеличивая выход относительно более мелких частиц).

С использованием схемы двухстадийного синтеза может быть получен широкий набор ультра- и микродисперсных фаз  $\text{MoO}_3$  различной морфологии, в частности, частицы триоксида молибдена, имеющие форму, близкую к сферической, с размерами 30 – 250 нм; микрокристаллы в форме правильных параллелепипедов с размерами 1-9 мкм и более, а также игольчатые частицы. По данным рентгеноструктурного анализа получаемый по методике двухстадийного синтеза дисперсный триоксид молибдена представляет собой смесь гексагонального  $\text{MoO}_3$  и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в различном соотношении.

Полученные путем конденсации молибденовой кислоты ультрадисперсные частицы триоксида молибдена заряжены отрицательно и характеризуются высокой электрофоретической подвижностью. Величина электрокинетического потенциала в случае ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  составляет 82 мВ. За счет адсорбции поверхностно-активных веществ (в частности, алкилбензилдиметиламмонийхлорида) можно добиться изменения как заряда, так и электрокинетического потенциала частиц  $\text{MoO}_3$ . 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  $\text{MoO}_3$ .

Установлено, что частицы  $\text{MoO}_3$ , сформированные по методике двухстадийного синтеза, эффективно инкорпорируются в растущие никелевые пленки в процессе их электрохимического осаждения с образованием композита Ni-MoO<sub>3</sub>. Сопоставление целого ряда электролитов никелирования (разбавленного раствора никелирования, стандартного сульфатного электролита матового никелирования, электролита блестящего никелирования, сульфатного и цитратно-аммиачного электролитов никелирования) показало, что наибольшая стабильность электролитов-суспензий, содержащих дисперсный  $\text{MoO}_3$ , достигается при использовании сульфатного электролита матового никелирования, функционирующего при комнатной температуре и плотности катодного тока осаждения 2 А/дм<sup>2</sup>. В большинстве экспериментов в качестве дисперсной фазы использовались частицы двух типов: сферические частицы триоксида молибдена размером 100-250 нм (ультрадисперсный  $\text{MoO}_3$ ) и слоистые кристаллы размером 3-10 мкм (микродисперсный  $\text{MoO}_3$ ), характеризующиеся наибольшей стабильностью в электролите никелирования (не менее 7 суток). Установлено, что на процесс формирования композитных пленок Ni-MoO<sub>3</sub> оказывает значительное влияние не только дисперсность и морфология оксидных частиц, но и размер по размерам, а также преддатория получения  $\text{MoO}_3$ . Для осаждения компактных композитных пленок со скоростями близкими к скорости осаждения индивидуального никеля предпочтительным является использование в качестве дисперсной фазы наиболее мелких (100 - 250 нм) частиц  $\text{MoO}_3$ .

Выполненное электрохимическое исследование показало, что в случае умеренно-концентрированных электролитов-суспензий (содержание дисперсной фазы в электролите  $\leq 3$  г/л для ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  и  $\leq 0,25$  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 дисперсного триоксида молибдена, функционирующего как редокс-катализатор, эффективно окисляются ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и по данным рентгенофотоэлектронной спектроско-

пии дисперсный  $\text{MoO}_3$  входит в состав композиционного пленочного покрытия в полностью окисленном состоянии.

Содержание  $\text{MoO}_3$  в композициях, 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 5-8 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, переносящимися с дисперсной фазой и (или) являющимися продуктом частичного растворения оксида.

Выполненное электронно-микроскопическое исследование показало, что инкорпорирование дисперсной фазы в металлические пленки сложным образом влияет на структуру поверхности образующегося композита: в то время как соосаждение никеля с ультрадисперсным  $\text{MoO}_3$  способствует кристаллизации более мелкозернистых осадков (размер зерна 300 - 400 нм) по сравнению с никелем (размер зерна 500 - 700 нм), при использовании же в качестве дисперсной фазы частиц  $\text{MoO}_3$  микрометровых размеров, способность последних выступать в качестве участков для электрокристаллизации металла приводит к появлению на поверхности формирующейся композитной пленки выступов размером до 100 мкм, состоящих из агрегатов зерен никелевой матрицы, размером 400 - 850 нм; как результат, среднее арифметическое отклонение профиля поверхности композитов с инкорпорированными микрометровыми частицам: достигает 2 мкм, в то время как данный показатель для пленок индивидуального никеля и композитов с инкорпорированным ультрадисперсным  $\text{MoO}_3$  не превышает 0,6 - 0,8 мкм.

Исследование физико-механических и защитных свойств композитных пленок Ni-MoO<sub>3</sub> позволило установить, что наибольшее влияние на коррозионные и трибологические свойства никеля оказывает инкорпорирование ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  (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  $\text{MoO}_3$  связано, прежде всего, с повышением микротвердости (с 3090 МПа до 4950 МПа). С другой стороны, повышение износостойкости, наблюдающееся в случае инкорпорирования в объем никеля слоистых микрокристаллов  $\text{MoO}_3$ , является в значительной мере следствием снижения коэффициента трения (с 0,30 до 0,05). Отличительной особенностью композитов Ni-MoO<sub>3</sub> является сохранение антифрикционных свойств при повышенных температурах и устойчивости указанной системы в условиях окислительного изнашивания. В целом, в зависимости от размера и морфологии частиц  $\text{MoO}_3$ , используемых в качестве дисперсной фазы, могут быть получены композитные пленки как антифрикционного (коэффициент трения менее 0,15), так и фрикционного типа (коэффициент трения 0,40 и более).

#### Аннотация

Установлена возможность модифицирования свойств никелевых пленок продуктами полимеризации молибденовой кислоты. Изучена зависимость состава, морфологии и микроструктуры композитов Ni-MoO<sub>3</sub>, получаемых при электрохимическом соосаждении частиц триоксида молибдена с никелем, от условий синтеза и характеристик MoO<sub>3</sub>. Прослежена взаимосвязь между свойствами (микротвердостными, коррозионными и трибологическими) композитов Ni-MoO<sub>3</sub> и условиями их электроосаждения, а также структурно-морфологическими характеристиками частиц MoO<sub>3</sub>.

## Summary

The possibility of modifying of nickel films by  $\text{MoO}_3$  and polymolybdc acid has been demonstrated. The dependence of composition, structure, and surface morphology of Ni- $\text{MoO}_3$  composite on the deposition conditions and the characteristics of incorporated dispersed phase has been investigated. The correlation between the properties of  $\text{MoO}_3$  composite (stability against corrosion, microhardness, friction coefficient) and the morphology of  $\text{MoO}_3$  dispersed phase has been established.

УДК 534.2

**УПРОЧНЕНИЕ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСНОГО  
НАГРУЖЕНИЯ**

***Е.А. Дорошкевич, В.И. Овчинников, О.И. Коваль**  
БГНПК ПМ НАНБ НИИ импульсных процессов с ОП*

В процессе выполнения исследований по динамическому нагружению и высокоскоростному соударению частиц порошка с металлическими преградами установлено, что наряду с кратерообразованием происходит объемная перестройка структуры, изменение химического, фазового состава обрабатываемого материала, механических свойств. Структурные изменения в металлической преграде (образце) происходят за счет ударноволнового нагружения и проникания сравнительно небольшой доли (~ 1-1,5%) микрочастиц, ускоренных энергией взрыва. Технология обработки металлов с использованием энергии взрыва не требует больших материальных, энергетических, временных затрат и является перспективной с точки зрения ресурсосбережения при обработке металлических материалов с целью их упрочнения и повышения физико-механических свойств.

В качестве модельных материалов металлических преград были выбраны сталь 10, сталь 40, сталь Р6М5. Выбор материалов обусловлен тем, что конструкционные стали имеют много общего и различаются содержанием перлита и феррита. Поэтому сравнение микроструктуры и механических свойств сталей 10 и 40 позволит в дальнейшем достаточно точно прогнозировать тенденции изменения структурных и прочностных параметров в результате динамического нагружения для всех конструкционных сталей. Новый композиционный материал на основе инструментальной стали Р6М5, полученный в результате взаимодействия между потоком микрочастиц SiC и стальной матрицей в процессе взрывного микролегирования, уже нашел практическое применение в качестве материала вставок для резцов соледобывающих комбайнов. С учетом этого дальнейшее исследование параметров материала, формируемого при динамическом микролегировании, позволит оптимизировать разработанный технологический процесс.

Образцы имели длину 100 мм и поперечное сечение диаметром 10 мм (сталь 10), 50 мм (сталь 40).

Динамическую обработку осуществляли по схеме [1] при следующих стандартных параметрах: средняя скорость частиц – 700 м/с; время воздействия ≈ 200 мкс. В качестве материала микрочастиц использовали порошок SiC фракции 63 - 70 мкм. Выбор фракции порошка обусловлен результатами исследований по оценке влияния фракционного состава микрочастиц на изменение структуры обрабатываемого материала и глубину проникания частиц в материал. Ранее было установлено, что при одинаковых параметрах обработки максимальная глубина проникания с изменением микроструктуры в конструкционной стали наблюдается при использовании порошка SiC фракции 63-70 мкм.