

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности - 6D074000 «Наноматериалы и нанотехнологии»

Атчибаева Рустема Алибековича

Тема диссертации: «Процессы формирования микроструктуры и физико-химические свойства наноконпозиционных покрытий»

Цель диссертационного исследования - изучение закономерностей формирования микроструктуры композиционных покрытий на основе хрома, модифицированных наноразмерными частицами (C, SiO₂), гетерогенных двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W систем, полученных электролитическим методом, а также исследование их физико-химических и механических свойств.

Задачи исследования. Провести исследования по влиянию концентрации наноразмерного углерода и диоксида кремния, режимов осаждения, на выход по току и скорость осаждения наноструктурированных электролитических покрытий Cr-C-SiO₂, а также наноструктурных композитных систем Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и Fe-Co-W.

Установить влияние степени дисперсности и соотношения концентрации компонентов второй фазы на формирование структуры и свойств КЭП Cr-C-SiO₂, разработать оптимальные составы электролитов и принципиально новую, легко реализуемую технологию регулирования микроструктуры нано-КЭП.

Провести исследования влияния режимов осаждения (непрерывный, импульсный) и плотности тока на процессы формирования микроструктуры бинарных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тернарных Fe-Co-W композитных систем и разработать феноменологическую модель для описания формирования микроструктуры наноконпозиционных покрытий.

Провести систематические комплексные исследования функциональных свойств композиционных электролитических покрытий Cr-C-SiO₂, а также нанокристаллических систем Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и Fe-Co-W в лабораторных и промышленных условиях.

Методы исследования. Состав микроструктура нано-КЭП исследовались методами оптической металлографии, спектрометрического и рентгеноструктурного анализа, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Для изучения коррозионных свойств были использованы гравиметрический и потенциодинамический методы, а также метод измерения электрического сопротивления. Физико-механические свойства были изучены методами измерения микротвердости и адгезии и с помощью трибологических испытаний. Математическое моделирование процесса формирования электролитических покрытий и прогнозирования функциональных свойств были проведены на основе законов электрохимии в электрометаллургии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Морфология синтезированных хромовых электролитических покрытий, определяется как температурой и плотностью тока, так и соотношением концентраций нанодисперсных порошков углерода и диоксида кремния в электролите-суспензии, что проявляется в формировании губчатой структуры при температуре осаждения 293-303 К, глобулярной при 313-323 К и гладкой беспористой при 333-343 К.

2. Сплошность, скорость осаждения и выход по току наноструктурированных покрытий Cr-SiO₂-C можно целенаправленно регулировать снижением плотности тока электроосаждения с 7 до 3 кА/м², а формирование слоев на поверхности катода удовлетворительно интерпретируется в рамках модели Фарадея-Онзагера.

3. В покрытиях, состоящих из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W композитных систем управлять размерами кристаллов возможно увеличением плотности тока в сочетании с импульсным режимом электроосаждения и, таким образом, целенаправленно формировать нанокристаллическую и аморфно-кристаллическую структуру.

4. Коррозионно-электрохимические характеристики покрытий из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W наноструктурных систем зависят от содержания тугоплавкого компонента и режимов осаждения, а увеличение химической стойкости в кислой среде обусловлено образованием на поверхности кислых оксидов вольфрама.

Описание основных результатов исследования.

1. Отработана методика осаждения наноструктурированных композиционных покрытий на основе хрома электролитическим методом с использованием в качестве армирующей фазы углерода в виде сажи ламповой с размерами частиц 11-100 нм и диоксида кремния (5-50 нм) с контролируемой толщиной, составом и структурой. Показано, что количественным содержанием нанодисперсной фазы в хромовой матрице можно управлять, изменяя температуру и плотность тока. Морфологию синтезированных хромовых электролитических покрытий можно целенаправленно формировать как с помощью варьирования режимов осаждения, так и изменением соотношения концентрации нанодисперсных порошков углерода и диоксида кремния в электролите, что проявляется в формировании губчатой структуры при температуре осаждения 293-303 К, глобулярной при 313-323 К и гладкой беспористой при 333-343 К.

2. Разработаны новые электролиты-суспензии оптимального состава, позволяющие получить наноструктурированные КЭП Cr-SiO₂-C с улучшенными физико-химическими свойствами. Установлено, что рассеивающая и кроющая способность разработанных электролитов-суспензий хорошо описывается в рамках модели Фарадея-Онзагера, для которых сплошность покрытий возрастает при снижении плотности тока электроосаждения с 7 до 3 кА/м², при этом наилучшее качество осадков наблюдается при соотношении концентраций компонентов C/SiO₂ в электролите 6/14 г/л. Методами оптической металлографии,

рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии изучены микроструктура и фазовый состав нанокпозиционных покрытий Cr-SiO₂-C. В результате проведенных исследований установлено, значительное влияние армирующей фазы на морфологию покрытий в интервале концентрации нанодисперсной фазы в электролите-суспензии 16,0-25,0 г/л.

3. Отработана технология синтеза нанокристаллических покрытий двойными Fe-W(Mo) и тройными Fe-Co-W сплавами, оксидных покрытий Ti-Co(Mo) с повышенными трибологическими, антикоррозионными и каталитическими свойствами с исследованием влияния режимов осаждения (стационарный, импульсный) на размеры нанокристаллов. Установлено, что в нанокристаллических покрытиях из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mo) и тройных Fe-Co-Wo сплавов, осажденных электролитическим методом, увеличение плотности тока влияет на уменьшение размеров кристаллов и формирование аморфно-кристаллической структуры. Методами АСМ, СЭМ, ПЭМ и рентгеноструктурного анализа установлено, что бинарные электролитические Fe-W сплавы представляют собой тонкие нанокристаллические соединения с фазовым составом, который представляет собой твердый раствор вольфрама в α-Fe. Рентгенограммы тройных сплавов Fe-Co-W отражают аморфно-кристаллическую структуру, содержащую фазы α-Fe, интерметаллических соединений Fe₇W₆, Co₇W₆.

4. Гравиметрические и потенциостатические исследования коррозионной стойкости полученных нано-КЭП в 3%-ном растворе NaCl показали, что коррозионно-электрохимические характеристики покрытий из двойных и тройных композиционных систем зависят от содержания тугоплавкого компонента и режимов осаждения, а увеличение химической стойкости в кислой среде обусловлено образованием на поверхности кислых оксидов вольфрама. В среднем нано-КЭП показали увеличение коррозионной стойкости от 10,2 до 85,3 раза. Согласно АКТ «О результатах испытания электролитов для нанесения нано-КЭП железо-кобальт-вольфрам на комплектующие электрооборудования предприятия ТОО «ИНТЕРКОМ» полупромышленные испытания, показали, что покрытия из двойных Fe-W(Co) и тройных Fe-Co-W, Cr-SiO₂-C наносистем могут эффективно использоваться для упрочнения поверхностей стали и чугуна.

Обоснование новизны и важности полученных результатов.

Впервые проведено комплексное исследование процессов формирования микроструктуры и физико-химических свойств, композиционных покрытий на основе хрома структурированных наноразмерными частицами (C, SiO₂), а также нанокристаллических покрытий из двойных Fe-W(Co), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W систем, полученных электрохимическим методом.

Разработан новый подход регулирования размеров кристаллов в бинарных Fe-W(Co), Ti-Co(Mn) и тернарных композитных Fe-Co-W системах основанный на вариации плотности тока и режимов формирования многокомпонентных покрытий.

Впервые установлен механизм совместного осаждения железа с

вольфрамом и железа с молибденом в наноструктурный сплав и обосновано влияние состава электролитов и режимов осаждения на содержание компонентов, морфологию, структуру, свойства и эффективность процесса электроосаждения покрытий Cr-SiO₂-C, Fe-W (Co), Ti-Co(Mn), Fe-Co-W.

На основе количественного анализа экспериментальных данных по кинетике окисления, а также по результатам испытаний физико-механических свойств (микротвердости и триболгии) предложена феноменологическая модель для описания формирования микроструктуры нанокпозиционных покрытий, полученных на подложке из стали Ст3, AISI304 и 17Г1С.

На основе представленных теоретических и экспериментальных исследований предложен состав наноструктурированных композиционных покрытий на основе хрома, а также нанокристаллических покрытий из сплавов железо-вольфрам и железо-кобальт для антикоррозионной защиты поверхностей из углеродистых Ст3 и конструкционных AISI304 и 17Г1С сталей для улучшения функциональных свойств в нейтральных и щелочных средах.

По результатам исследований был разработан новый электролит получен на полезную модель «Электролит для нанесения нанопокровтий сплавом железо-вольфрам» (патент РК № 3440 от 11.11.2019).

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнялась в соответствии с проектом грантового финансирования МОН РК 2018-2020 гг. AP05130069 «Разработка нанотехнологии синтеза функциональных гальванических покрытий для комплектующих электрооборудования» по приоритетному направлению «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции». Государственный регистрационный № 0118РК00315.

По теме диссертации опубликовано 15 публикаций, в которых докторант принял непосредственное участие в качестве автора и соавтора:

Статьи с высоким импакт-фактором по базе данных Thomson Reuters или в изданиях, входящих в международную научную базу данных Scopus:

1. Ved M., Sakhnenko N., Yermolenko I., Yar-Mukhamedova G., Atchibayev R. Composition and corrosion behavior of iron-cobalt-tungsten/ Eurasian Chemico-Technological Journal. 20 (2), 2018.- P. 145-152.

Статьи в изданиях, рекомендуемых ККСОН образования и науки МОН РК:

1. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Каракуркчи А.В., Яр-Мухамедова Г.Ш., Атчибаев Р. А., /Антикоррозионные свойства нанокпозиционных покрытий в аминных средах/ Вестник КазННТУ. №3 (127). 2018. - С. 588 – 593.

2. Наривский А.Э., Субботин С.А., Беликов С.Б., Яр-Мухамедова Г.Ш., Атчибаев Р. А. Влияние параметров оборотных вод, химического состава и структурной гетерогенности стали AISI304 на ее питтингостойкость / Вестник КазННТУ. №3 (127). 2018. - С. 588 – 593.

3. Яр-Мухамедова Г.Ш., Атчибаев Р. А. Исследование морфологии и микротвердости антикоррозионных нанокompозитных электролитических покрытий Cr-C-SiO₂/ Вестник КазННТУ. №5 (141). 2020. - С. 340 – 348.

4. Патент РК № 3440. Электролит для нанесения нанопокpытий сплавом железо-вольфрам. Опубл. 11.11.2019.

Публикации в сборниках тезисов докладов:

1. Кызырова А., Атчибаев Р. А. Исследование коррозионной стойкости нанокompозиционных электролитических покрытий на основе хрома/ Сборник трудов III конференции студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы» посвященной памяти Мансурова Б. З. Алматы, Казахстан. 2018.- С. 123 – 128.

2. Яр-Мухамедова Г. Ш., Атчибаев Р. А. Исследование нанокompозитных электролитических покрытий Cr-C-SiO₂ методом низковакуумного сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX / Международная научная конференция студентов и молодых учёных «Фараби элеми». Алматы, Казахстан. 2020- С. 189- 193.

В зарубежных международных конференциях:

1. Yar-Mukhamedova, G., Ved, M., Karakurkchi, A., Sakhnenko, N., Atchibayev R./Research on the improvement of mixed titania and Co (Mn) oxide nano-composite coatings/ IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 369, № 1. К 2018, 01. 2019.

2. Яр-Мухамедова Г.Ш., Мукашев К. М., Мурадов А. Д., Атчибаев Р. А., / Модифицированный электролит для получения нанокompозиционных покрытий с улучшенными антикоррозионными свойствами / Intern. Conf. «Advanced technologies in research and education». Severodonetsk, Ukraine. 2018.- Pp. 24-25.

3. Ved', M., Sakhnenko, N., Yermolenko, I., Yar-Mukhamedova, G. Atchibayev R. Nano composition Ti-Co(Mn) coatings investigation / 18th International Sc. GeoConf. SGEM 2018. Vol. 19 (6.1). 2018.- Pp.307-315.

4. Atchibayev R., Mukashev K., Muradov A., Kyzyrova A., Aitbayev Z. Anti – corrosion properties of nanocomposite coatings in amine environments/18th International Sc. GeoConf. SGEM 2018. Vol. 19 (6.1). 2018.- Pp.39-47.

5. Яр-Мухамедова Г.Ш., Мукашев К. М., Мурадов А. Д., Атчибаев Р. А. Разработка рекомендаций по применению коррозионностойких нано-КЭП для защиты насосов воды ТЭЦ / International conference «Problems of corrosion protection of materials». Lvov, Ukraine. 2018. - P. 249-252.

6. Temirgaliyeva E., Belisarova F., Kalmurzayeva V., Yar-Mukhamedov Y., Atchibayev R. Effect of deposition temperature on corrosion resistance of nano-CEC / 19th International Sc. GeoConf. SGEM 2019. Vol. 19 (6.1). 2019.- Pp.167-173.

7. Yar-Mukhamedov Y., Atchibayev R. Baisholanova K., Myrzakul S. Computer simulation of composition coatings with set properties / 19th International Sc. GeoConf. SGEM 2019. Vol. 19 (6.1). 2019.- Pp. 125-130.