

УДК 677.862.513.55
МРНТИ 29.19.04

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-2-281-294>

^{1,2}**Идинов М.Т.,**

PhD докторант, e-mail: idinov_medet@list.ru

^{3,4*}**Козловский А.Л.,**

PhD, ORCID ID 0000-0001-8832-7443, e-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

¹**Касымов А.Б.,**

PhD, и.о. ассоциированного профессора, ORCID ID: 0000-0002-1983-6508;

e-mail: kassymov.asb@gmail.com

⁵**Градобоев А.В.,**

докт. техн. наук, профессор, ORCID ID: 0000-0002-2803-5972,

e-mail: gradoboev1@mail.ru

¹НАО «Университет им. Шакарима города Семей», 071412, г. Семей, Казахстан

²ТОО «Nucmed», 070000, г. Семей, Казахстан

³ Институт ядерной физики МЭ РК, 050000, г. Алматы, Казахстан

⁴НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева»,
010008, г. Астана, Казахстан

⁵Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, Россия

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})\text{Bi}_2\text{O}_4$ ПЛЕНОК К КОРРОЗИИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

Аннотация

В работе рассмотрено влияние замещения меди кобальтом и никелем в составе CuBi_2O_4 пленок, полученных с применением метода электрохимического осаждения. Замещение было инициировано путем добавления в состав сернокислого раствора – электролита сульфатов кобальта или никеля, что позволило получить пленки с тетрагональным типом кристаллической решетки, характерной для фазы CuBi_2O_4 . При этом анализ структурных параметров и изменений элементного состава пленок показал, что добавление в состав электролита сульфатов никеля и кобальта приводит к формированию тетрагональной фазы по типу замещения, связанному с частичным замещением меди никелем или кобальтом в зависимости от состава раствора – электролита. В ходе моделирования процессов деградации пленок при внешних воздействиях были получены результаты коррозионных испытаний CuBi_2O_4 пленок в агрессивной среде модельного раствора 0.1 М NaCl при различных температурах среды. Определены зависимости изменения степени структурного упорядочения и степени разупрочнения исследуемых пленок в зависимости от времени нахождения в агрессивной среде. Установлено, что замещение меди кобальтом или никелем приводит к увеличению сопротивляемости исследуемых пленок к деградации и окислению, что свидетельствует о положительном эффекте замещения, обуславливающему снижение скорости деградации поверхности пленок при контакте с агрессивной средой.

Ключевые слова: тонкие пленки, электрохимический синтез, антикоррозионные покрытия, CuBi_2O_4 , структурное разупорядочение.

Введение

Одним из перспективных типов защитных материалов для экранирования различных типов ионизирующего излучения (в частности, гамма- и рентгеновского излучения) являются композитные пленки на основе соединений меди и висмута, интерес к которым обусловлен высокими поглощающими характеристиками висмута и его оксидных форм, а также проч-

ностными параметрами. При этом в случае пленок очень часто используется технология объединения легких и тяжелых элементов, которая позволяет снизить эффект воздействия вторичного излучения к минимуму за счет различий в атомных радиусах, а также электронной плотности элементов. Ввиду того, что в большинстве случаев невозможно использовать классический фактор увеличения толщины пленок для повышения эффективности экранирования, в последнее время используют различные факторы, позволяющие модифицировать пленки за счет эффектов допирования или частичного замещения [1, 2]. При этом выбор допантов, как правило, обусловлен возможностями не только увеличения эффективности экранирования, но и повышения прочностных характеристик, а также увеличения сопротивляемости внешним воздействиям, включая агрессивные среды или процессы естественного старения.

Большое внимание в данном направлении, в частности, уделяется поиску оптимальных составов пленок, обладающих высокой эффективностью экранирования, а также использованию их в качестве защитных материалов с хорошим сочетанием прочностных и экранирующих характеристик. Так, среди многообразия тонких пленок и покрытий можно выделить два типа материалов: оксид цинка и медь, которые обладают хорошими проводящими свойствами, а также результаты ряда работ [1–6] показывают большую перспективность использования их в качестве экранирующих материалов для защиты от гамма-, электронного, рентгеновского или электромагнитного излучения. Интерес к данным типам пленок обусловлен не только их проводящими, прочностными и экранирующими свойствами, но и простотой их получения (как правило, с применением методов магнетронного распыления или электрохимического осаждения). При этом в последнее время большое внимание уделяется поиску способов повышения эффективности данных типов пленок за счет их структурной модификации, путем добавления в них тяжелых или редкоземельных элементов [7–9]. Использование данного типа структурной модификации позволяет повысить эффективность экранирования, а также изменить свойства синтезируемых тонких пленок или покрытий, в том числе увеличить их устойчивость к деградации, коррозии, повысить прочностные свойства и т.д. При этом в ряде работ [10, 11] в качестве допанта рассматривают соединения с висмутом, добавление которого приводит к существенному увеличению не только экранирующих характеристик, но и устойчивости к внешним воздействиям за счет повышения прочности и износостойкости. Сам по себе висмут или его оксидные соединения рассматриваются как один из перспективных материалов для экранирования, использование которого, как было показано в ряде работ [12–15], приводит к существенным изменениям экранирующих характеристик защитных материалов.

Однако в случае сочетания меди и висмута, а также их оксидов данные пленки обладают достаточно низкими показателями устойчивости к окислению при взаимодействии с агрессивными средами, которое обусловлено слабой устойчивостью меди к окислению за счет образования оксидных и гидроксидных форм, а также образования оксидных включений в приповерхностных слоях. В этой связи в случае использования подобных пленок в условиях возможного соприкосновения с различными водными средами, включая агрессивные (кислотные или щелочные среды), необходимо повышение устойчивости пленок к окислению и последующей структурной и прочностной деградации. Одним из вариантов повышения устойчивости можно рассматривать фактор частичного замещения меди близкими элементами, к примеру кобальтом или никелем, которые обладают более высокими показателями к окислению, а также достаточно легко могут встраиваться в кристаллическую структуру путем замещения ионов меди, тем самым увеличивая прочность материала и коррозионную стойкость.

Цель данного исследования заключается в определении влияния добавления в состав раствора – электролита, используемого для получения CuBi_2O_4 пленок при электрохимическом синтезе, сульфатов кобальта или никеля, приводящего к возникновению эффекта частичного замещения меди кобальтом или никелем в структуре CuBi_2O_4 пленок, на повышение устойчивости к процессам коррозии и деградации, возникающих при взаимодействии пленок с агрессивными средами. При этом проведение экспериментов на определение устойчивости пленок

к коррозии, как правило, в лабораторных условиях проводится с использованием модельных растворов, к примеру, раствора 0.1 М NaCl, использование которого позволяет определить механизмы коррозии, возникающие при взаимодействии поверхности покрытий в условиях, сравнимых с атмосферным воздействием при повышенной влажности. В свою очередь, использование данного раствора согласно работе [16], позволяет инициировать коррозионные процессы, связанные с окислением и образованием оксидных включений. В свою очередь, использование частичного замещения меди кобальтом или никелем оправдано тем фактом, что эффект частичного замещения приводит к увеличению прочностных свойств пленок, а также к увеличению сопротивляемости коррозии и деградации при длительном нахождении в водных средах. При этом следует отметить, что замещение приводит к структурным изменениям основной фазы CuBi_2O_4 , без каких-либо формирований включений в виде фаз никеля и кобальта в составе пленок, что исключает эффект токсичного воздействия данных элементов на загрязнение окружающей среды за счет высокой стабильности к окислению пленок с эффектом замещения.

Материалы и методы исследования

Синтез CuBi_2O_4 пленок был осуществлен с применением метода электрохимического осаждения. Для синтеза использовалась электрохимическая ячейка из термопластичного полимера (PLA), изготовленная с применением 3D-печати. В качестве электродов использовались медные пластины площадью 9 см^2 ($3.0 \times 3.0 \text{ см}$). Перед каждым процессом электрохимического осаждения данные пластины подвергались полировке с целью устранения оксидных пленок, а также остатков продуктов электрохимических реакций. Контроль за процессами осаждения проводился с применением моноканального потенциостата VersaSTAT 3 (Ametek-AMT, США), позволяющего путем построения графиков хроноамперограмм контролировать процесс осаждения за счет изменения показателей силы тока и плотности тока в ячейке в процессе осаждения. Контроль за процессом роста пленок осуществлялся с применением метода хроноамперометрии, в качестве электрода сравнения использовался AgCl электрод. В качестве подложек для получения $\text{Cu(Bi)/CuBi}_2\text{O}_4$ пленок использовались полимерные пленки на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), на одну из сторон которых методом магнетронного напыления наносился тонкий проводящий слой золота (толщиной порядка 30 нм), который является связующим слоем для формирования зерен, из которых в ходе электрохимического осаждения формировались пленки.

Для получения пленок $\text{Cu(Bi)/CuBi}_2\text{O}_4$ был использован следующий раствор – электролита $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (238 г/л), $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 г/л), H_2SO_4 (21 г/л). Для получения пленок $\text{Cu(Co)Bi}_2\text{O}_4$ с частичным замещением меди кобальтом использовали следующее соотношение сульфатов для приготовления раствора – электролита $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 г/л), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л), $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 г/л), H_2SO_4 (21 г/л). Для получения $\text{Cu(Ni)Bi}_2\text{O}_4$ пленок с частичным замещением меди никелем использовали следующее соотношение компонент сульфатов солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 г/л), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л), $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 г/л), H_2SO_4 (21 г/л).

Все используемые химические реактивы были приобретены у компании Sigma-Aldrich (Merck KGaA, США), химическая чистота реактивов составляла 99.95%. Для дальнейшей простоты интерпретации данных раствор без добавления сульфата кобальта или никеля именовали раствор №1, с добавлением сульфата кобальта – раствор №2, с добавлением сульфата никеля – раствор №3. С целью определения возможности вариации элементного состава пленок за счет добавления в растворы – электролиты сульфатов кобальта или никеля эксперименты по электрохимическому синтезу образцов были осуществлены в диапазоне прикладываемых разностей потенциалов от 2.0 до 4.0 В, с шагом 0.5 В. Граничные условия синтеза 2.0 В и 4.0 В выбраны с учетом априорных экспериментов, в ходе которых было определено, что при разностях потенциалов ниже 2.0 В электрохимическое осаждение пленок сопровождается

ся большим количеством включений в виде оксидов меди. В случае разностей потенциалов выше 4.0 В наблюдалось бурное выделение кислорода в электрохимической ячейке, что приводило к частичной пассивации катода и анода.

После осаждения полученные пленки промывались в дионизированной воде и высушивались на фильтровальной бумаге, после чего помещались в пластиковые пакеты для возможности длительного хранения и последующего использования.

Определение элементного состава исследуемых образцов пленок в зависимости от условий получения было проведено путем съемки энерго-дисперсионных спектров на растровом электронном микроскопе TM3030 (Hitachi, Токио, Япония), оснащенный приставкой для энерго-дисперсионного анализа.

Определение фазового состава синтезированных пленок в зависимости от условий синтеза (при вариации разности прикладываемых потенциалов, а также изменениях растворов – электролитов) было проведено с применением метода рентгеновской дифракции. Рентгеновские дифрактограммы были сняты на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия) в геометрии Брегг – Брентано.

Определение устойчивости пленок к внешним воздействиям, в частности к процессам деградации, вызванным воздействием агрессивной среды (NaCl), было проведено в виде серийных испытаний. Синтезированные образцы при различных разностях потенциалов и, как следствие, с различной степенью структурного упорядочения, а также элементного и фазового состава были помещены в раствор 0.1 М NaCl, использующийся в качестве модельного раствора для проведения коррозионных испытаний с целью определения эффективности устойчивости материалов к деградации и окислению. Испытания проводились при двух температурах: 25 °С и 50 °С, что позволило определить устойчивость полученных пленок к процессам деградации. Время выдержки образцов – 10 дней, после каждых двух дней образцы извлекались из растворов и на них проводилось изменение структурных и прочностных характеристик.

Оценка структурной деградации была проведена путем определения изменений степени структурного упорядочения (степени кристалличности) до и после испытаний. Изменение степени структурного упорядочения в зависимости от времени нахождения образцов в агрессивной среде позволило определить скорость деградации пленок, а также влияние эффектов замещения на сохранение стабильности к процессам деградации.

Определение прочностных характеристик синтезированных пленок в зависимости от времени нахождения в агрессивной среде проводилось с применением метода индентирования, реализованного с помощью микротвердомера Duroline M1 (Metkon, Бурса, Турция). Для индентирования была использована пирамида Виккерса при различной величине нагрузки на индентер, вариация которой позволила определить величину твердости на различной глубине индентирования. Анализ проводился путем оценки твердости до и после выдержки образцов в агрессивной среде в течение определенного времени, а на основе изменений значений твердости была определена степень разупрочнения пленок при их деградации.

Основные положения

Выбор в качестве объектов исследования CuBi_2O_4 и $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})\text{Bi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных методом электрохимического осаждения обусловлен возможностями определения эффективности использования данных пленок в качестве защитных материалов, которые можно рассматривать как один из классов материалов, обладающих высокой устойчивостью к коррозионным процессам, возникающим при взаимодействии с агрессивными средами или окружающей средой (процессы естественного старения при взаимодействии с атмосферой). При этом добавление в состав электролита, используемого для получения CuBi_2O_4 пленок сульфата кобальта или сульфата никеля, обусловлено возможностями формирования твердых раство-

ров замещения ионов меди ионами кобальта или никеля в структуре CuBi_2O_4 – шпинели, что, в свою очередь, может привести к увеличению устойчивости пленок к внешним воздействиям. Повышение коррозионной стойкости пленок за счет эффекта замещения обусловлено более высокими показателями структур, содержащих никель или кобальт, к внешним воздействиям за счет низкой скорости окисления в сравнении с медесодержащими структурами. При этом сам эффект замещения основан на схожести электродных потенциалов восстановления ионов меди, кобальта и никеля, что в случае вариации разности прикладываемых потенциалов в выбранном диапазоне от 2.0 до 4.0 В приводит к возникновению эффекта замещения меди кобальтом (в случае использования сульфата кобальта) или никелем (в случае использования сульфата никеля). Представленные в таблице 1 данные изменения элементного состава пленок в зависимости от вариации разности прикладываемых потенциалов в случае использования различных растворов – электролитов, свидетельствуют об увеличении эффекта замещения меди кобальтом или никелем при изменении разности прикладываемых потенциалов.

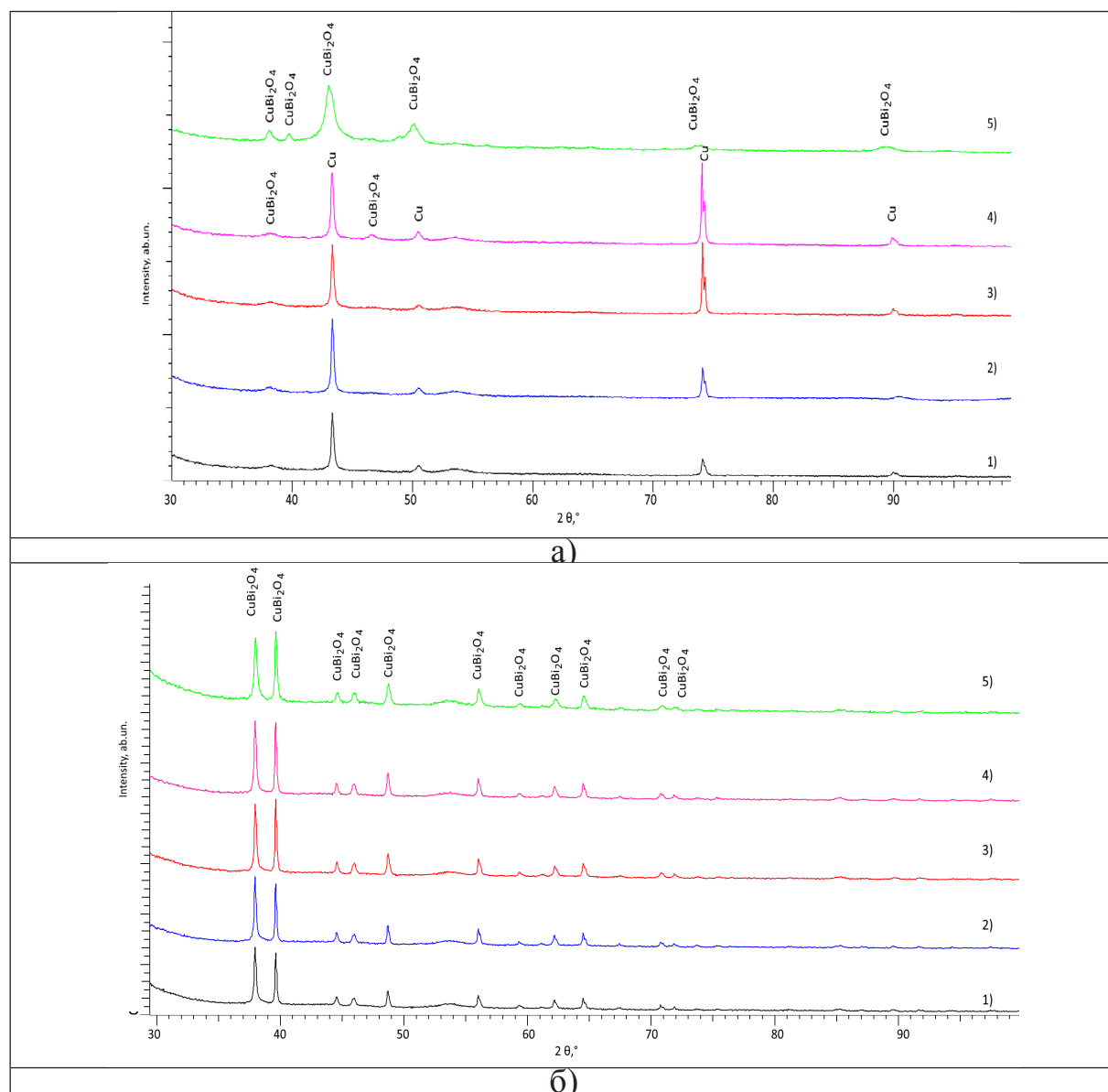
Таблица 1 – Данные изменения элементного состава CuBi_2O_4 и $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})\text{Bi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных из разных растворов – электролитов

Элемент	Раствор – электролит №1				
	Разность прикладываемых потенциалов, В				
	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Cu, ат. %	93.4±1.4	87.5±1.3	83.2±1.1	73.4±1.4	21.2±0.6
Bi, ат. %	6.6±0.5	12.5±0.8	14.3±0.9	21.2±0.8	35.3±1.1
O, ат. %	-	-	2.5±0.2	5.4±0.4	43.5±1.2
Характерная фаза, согласно данным рентгеновской дифракции	Кубическая фаза Cu(Bi), характерная для пленок с большим содержанием меди в составе			Тетрагональная фаза CuBi ₂ O ₄ , образующаяся в результате увеличения содержания висмута в составе пленок	
Элемент	Раствор – электролит №2				
	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Cu, ат. %	19.7±0.3	16.6±0.5	15.5±0.5	13.3±0.3	13.0±0.5
Co, ат. %	7.7±0.2	12.2±0.7	14.3±0.3	18.9±0.7	22.3±0.9
Bi, ат. %	27.8±0.9	27.9±0.9	28.1±0.6	28.2±1.1	29.2±1.2
O, ат. %	44.8±1.6	43.3±1.5	42.1±1.6	39.6±1.2	35.5±1.5
Характерная фаза, согласно данным рентгеновской дифракции	Тетрагональная фаза CuBi ₂ O ₄ с измененными структурными параметрами, обусловленными эффектами замещения меди кобальтом, что, в свою очередь, приводит к структурному упорядочению фазы при изменении разности прикладываемых потенциалов				
Элемент	Раствор – электролит №3				
	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Cu, ат. %	19.8±1.1	19.0±0.8	16.9±0.6	12.3±0.4	10.2±0.6
Ni, ат. %	6.5±0.3	10.2±0.6	13.2±0.7	17.9±0.6	19.8±0.7
Bi, ат. %	28.4±0.9	29.6±0.9	29.5±1.2	29.8±1.1	30.4±0.9
O, ат. %	45.3±1.5	41.2±1.1	40.4±0.9	40.0±0.8	39.6±1.1
Характерная фаза, согласно данным рентгеновской дифракции	Рентгеноаморфные пленки, характерные для структур, состоящих из малых частиц, не имеющих структурного упорядочения		Тетрагональная фаза CuBi ₂ O ₄ с измененными структурными параметрами, обусловленными эффектами замещения меди никелем		

Согласно данным, представленным в таблице 1, в случае использования раствора – электролита №1 (без добавления сульфата кобальта или никеля) вариация разности прикладываемых потенциалов с 2.0 до 4.0 В приводит к существенным изменениям элементного состава, изменение которого обуславливает процессы фазообразования в пленках. При малых разнос-

тых прикладываемых потенциалов (2.0–3.0 В) доминирующую роль в составе пленок играет содержание меди (более 80 ат. %), при этом анализ данных рентгеновской дифракции, представленной на рисунке 1, свидетельствует о доминировании кубической фазы Cu в составе пленок. В случае же увеличения разности прикладываемых потенциалов выше 3.0 В структура пленок представлена композитом из двух фаз: кубической фазы Cu и тетрагональной фазы CuBi_2O_4 , формирование которой происходит за счет увеличения содержания висмута в составе пленок, осаждение которого сопровождается также внедрением кислорода в состав пленок в большом количестве (более 40%), наличие которого также обуславливает возможность формирования тетрагональной фазы CuBi_2O_4 .

При использовании раствора – электролита №2 (содержащего в себе сульфат кобальта) во всем рассматриваемом диапазоне разностей прикладываемых потенциалов (от 2.0 В до 4.0 В) наблюдается формирование хорошо упорядоченной тетрагональной фазы CuBi_2O_4 , из чего можно сделать вывод о том, что при добавлении кобальта в состав инициируется процесс фазообразования при более низких разностях прикладываемых потенциалов, чем в случае использования раствора – электролита №1.



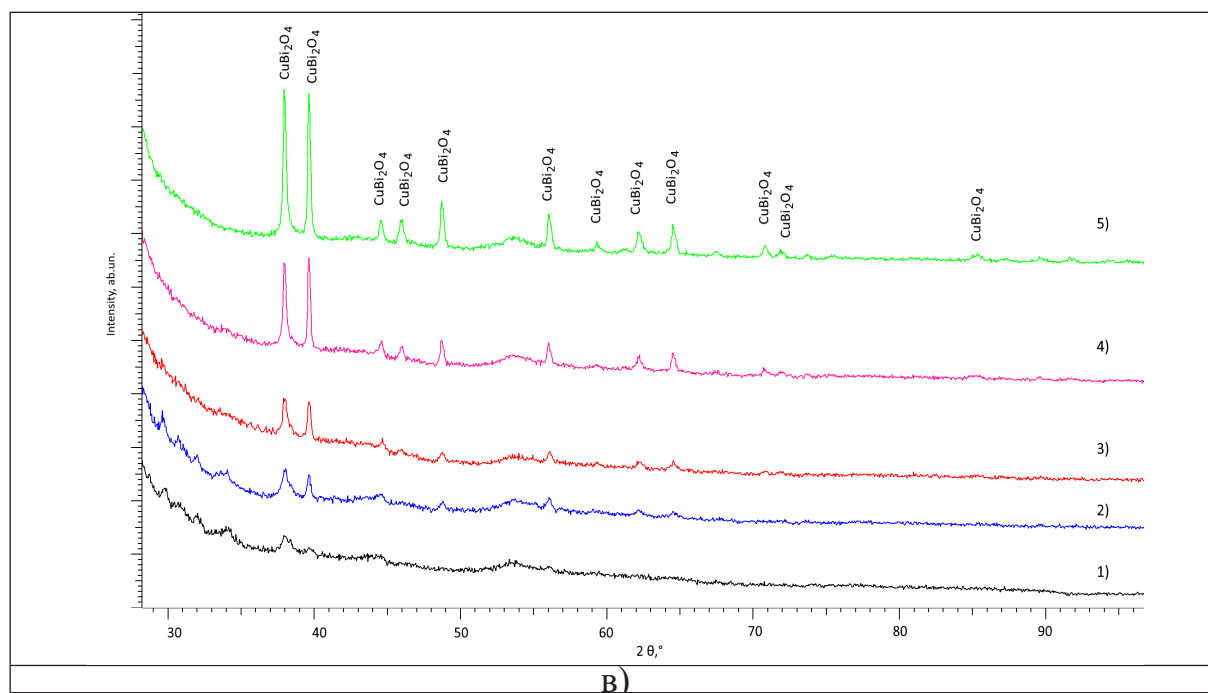


Рисунок 1 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых пленок, полученных при использовании различных растворов – электролитов: а) раствор – электролит №1; б) раствор – электролит №2; в) раствор – электролит №3 (цифрами на рентгеновских дифрактограммах обозначена разность прикладываемых потенциалов, при которых они были получены: 1) 2.0 В; 2) 2.5 В; 3) 3.0 В; 4) 3.5 В; 5) 4.0 В)

При анализе рентгеновских дифрактограмм исследуемых образцов пленок в зависимости от условий их получения, включающих вариацию растворов – электролитов, а также разности прикладываемых потенциалов были определены основные фазовые изменения в образцах. Краткая характеристика изменений фазового состава пленок представлена в таблице 1. Анализ рентгеновских дифрактограмм исследуемых пленок показал, что добавление в состав электролита сульфата кобальта вне зависимости от разности прикладываемых потенциалов приводит к формированию упорядоченной фазы CuBi_2O_4 , в то время как использование раствора – электролита с добавлением сульфата никеля при малых разностях потенциалов приводит к формированию рентгеноаморфных пленок, а при разностях потенциалов выше 3.0 В – к формированию хорошо упорядоченной фазы CuBi_2O_4 .

Касательно однородности распределения элементов никеля и кобальта в составе пленок. В ходе экспериментов по определению изотропности распределения элементов в составе пленок с применением метода картирования было установлено, что изменение разности потенциалов приводит к увеличению содержания концентрации никеля и кобальта в составе пленок, в то время как однородность распределения сохраняется во всем объеме. При этом увеличение концентрации никеля и кобальта, согласно представленным данным элементного состава, приводит к уменьшению содержания кислорода в составе пленок, что также может способствовать увеличению устойчивости к коррозии пленок.

Результаты и обсуждение

Одним из важных критериев использования пленок или покрытий в промышленности, в частности при использовании их в качестве защитных материалов, является устойчивость к внешним воздействиям, в том числе и к различным агрессивным средам (кислотам или щело-

чам), при взаимодействии с которыми могут происходить процессы деструкции пленок, связанные с окислением (т.е. формированием оксидных включений), приводящим к снижению устойчивости прочностных свойств.

На рисунках 2–4 представлены результаты изменения степени структурного упорядочения исследуемых $\text{CuBi}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных из различных растворов – электролитов в ходе проведения коррозионных испытаний при различных температурах агрессивной среды. Степень структурного упорядочения (степень кристалличности) оценивалась как соотношение площадей дифракционных рефлексов, характеризующих основные фазы, и площади фонового излучения, характеризующей структурно-неупорядоченные включения в составе пленок, возникающие как в процессе синтеза, так и в результате внешних воздействий. Данные измерения проводились с использованием программного кода DiffracEVA v.4.2, использование которого позволяет проанализировать полученные дифрактограммы и определить величину степени структурного упорядочения. Сравнительный анализ величин степени структурного упорядочения образцов до и после определенного времени выдержки в модельном растворе позволил определить величину структурной деградации при коррозии, которая представляет собой отклонение степени структурного упорядочения от начального значения для каждого исследуемого образца. Скорость коррозии оценивалась на основе изменений степени структурного упорядочения, изменение которой свидетельствует о деградации кристаллической структуры пленок при внешних воздействиях, которые связаны с деформационными искажениями кристаллической структуры, а также ее частичной аморфизации. В данном контексте скорость коррозии является обобщенным параметром, отражающим изменение кристаллической структуры в результате внешних воздействий. Ввиду того, что эксперименты были выполнены на одних и тех же образцах (т.е. измерение степени структурного упорядочения проводилось на образцах в исходном состоянии и последовательно выдержанных определенное время в модельном растворе), общий тренд снижения степени структурного упорядочения позволил определить, насколько деградирует кристаллическая структура пленок в течение времени.

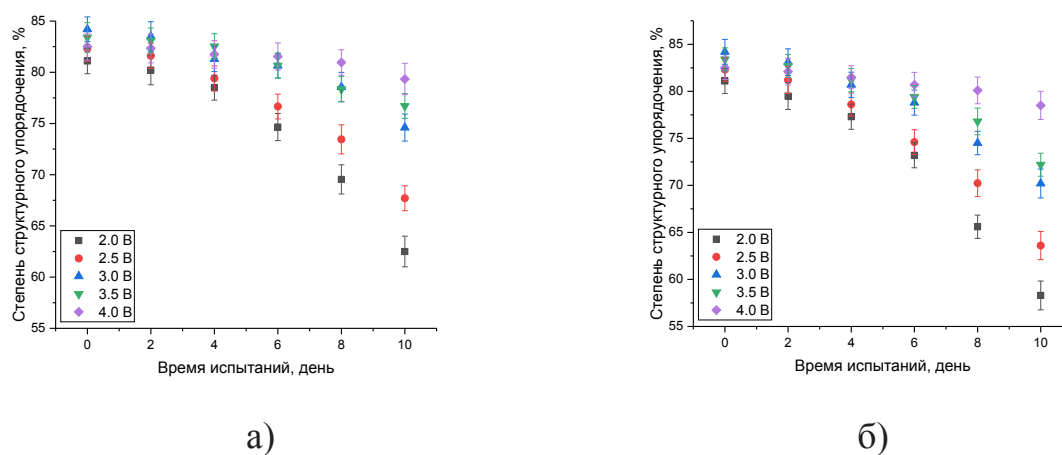


Рисунок 2 – Результаты изменения степени структурного упорядочения (степени кристалличности) $\text{CuBi}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных из раствора – электролита №1 при коррозионных испытаниях в условиях вариации температуры среды: а) при температуре 25 °C; б) при температуре 50 °C

Как видно из представленных данных, в случае $\text{CuBi}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных при использовании раствора – электролита №1, в случае, когда в составе пленок доминирует ку-

бическая фаза Cu, наблюдается ускоренная деградация пленок, в особенности после 4–6 дней коррозионных испытаний. Такое поведение CuBi/CuBi₂O₄ пленок обусловлено низкой устойчивостью меди к процессам окисления, которые при длительном нахождении в агрессивной среде сопровождаются формированием оксидных включений в приповерхностном слое, что приводит к ускорению деградации и, как следствие, к снижению степени структурного упорядочения. При этом данные процессы деградации протекают более интенсивно при повышении температуры, что в случае Cu, Cu(Bi) пленок, полученных при разностях потенциалов 2.0 и 2.5 В, приводит к деградации более чем на 20–25% после 10 дней нахождения в агрессивной среде при температуре 50 °С (см. данные на рисунке 5). При этом изменение фазового состава пленок с образованием тетрагональной фазы CuBi₂O₄ приводит к увеличению устойчивости к деградации более чем в 2–2,5 раза, что свидетельствует о положительном влиянии фазовых трансформаций на устойчивость к воздействию агрессивных сред и снижению скорости коррозии пленок более чем в 3,5–4 раза в сравнении с Cu, Cu(Bi) пленками.

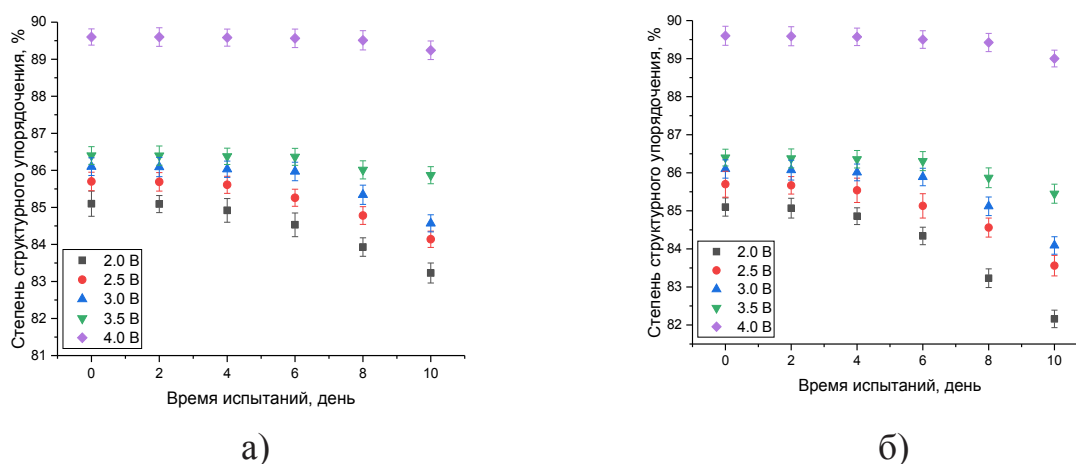


Рисунок 3 – Результаты изменения степени структурного упорядочения (степени кристалличности) CuBi/CuBi₂O₄ пленок, полученных из раствора – электролита №2 при коррозионных испытаниях в условиях вариации температуры среды: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 50 °С

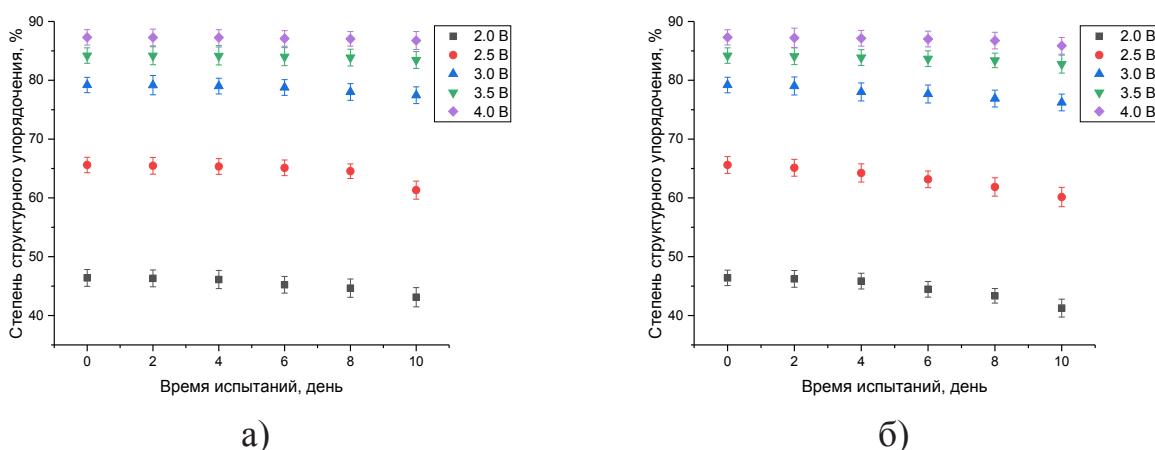


Рисунок 4 – Результаты изменения степени структурного упорядочения (степени кристалличности) CuBi/CuBi₂O₄ пленок, полученных из раствора – электролита №3 при коррозионных испытаниях в условиях вариации температуры среды: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 50 °С

Изменение элементного состава $\text{CuBi/CuBi}_2\text{O}_4$ пленок за счет замещения меди кобальтом или никелем в составе пленок, полученных при использовании растворов – электролитов №2 и №3, приводит к увеличению стабильности сохранения степени структурного упорядочения пленок в агрессивной среде вне зависимости от температуры среды (максимальное изменение степени структурного упорядочения при изменении температуры среды составляет не более чем 1,5–2,0%). При этом для $\text{CuBi/CuBi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных из растворов – электролитов №2 и №3, снижение степени структурного упорядочения наблюдается после 6–8 дней, что также свидетельствует об увеличении устойчивости к коррозии.

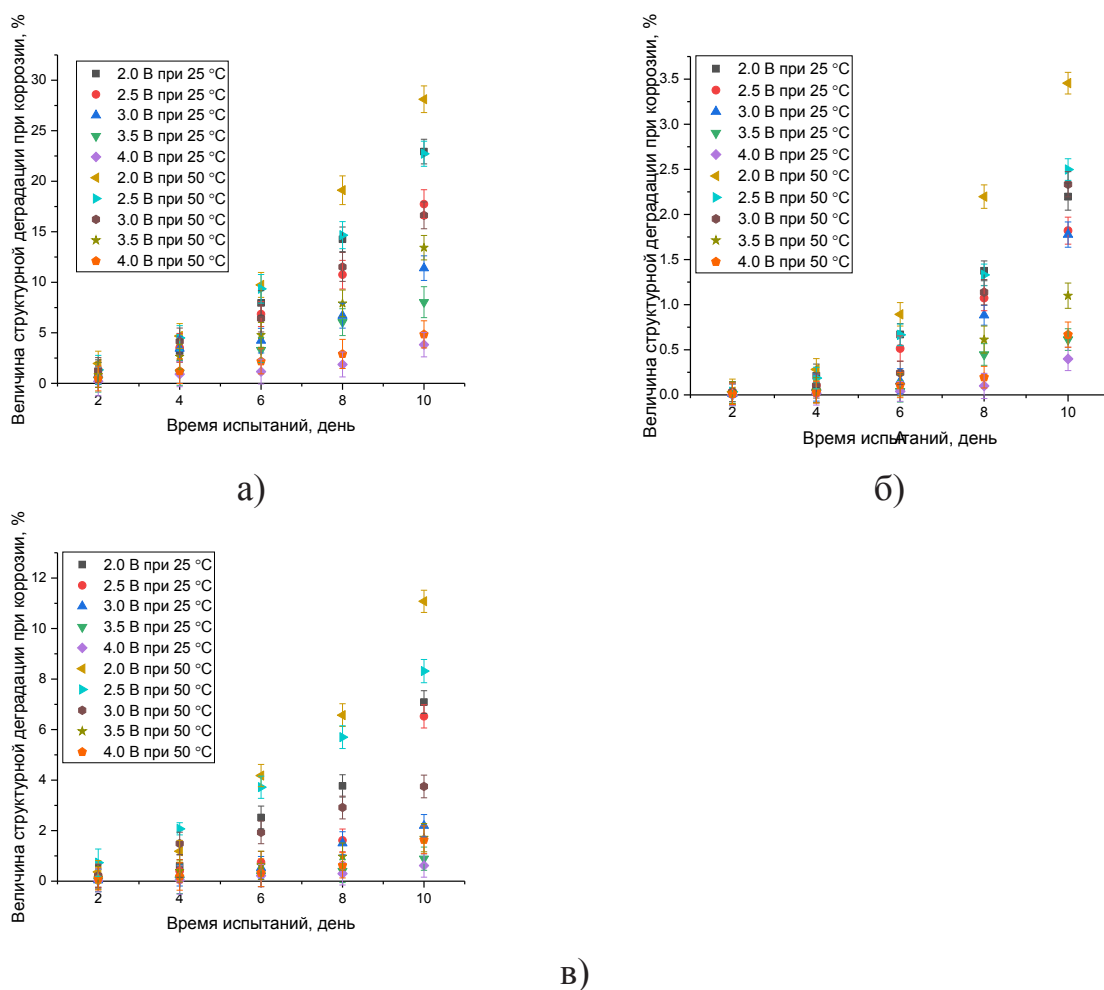


Рисунок 5 – Результаты оценки степени структурной деградации пленок в зависимости от времени нахождения в агрессивной среде, а также вариации температуры среды: а) $\text{Cu(Bi)/CuBi}_2\text{O}_4$ пленки; б) $\text{Cu(Co)Bi}_2\text{O}_4$ пленки; в) $\text{Cu(Ni)Bi}_2\text{O}_4$ пленки

На рисунке 6 (стр. 291) представлены результаты оценки степени разупрочнения (изменения твердости образцов пленок) в зависимости от условий проведения коррозионных испытаний (при вариации температуры среды).

Общая тенденция изменений степени разупрочнения свидетельствует о прямом влиянии степени деградации кристаллической структуры на снижение твердости пленок, которое наиболее проявлено для Cu , Cu(Bi) пленок, полученных из раствора – электролита №1, при разностях прикладываемых потенциалов 2.0 и 2.5 В. В случае $\text{Cu(Co)Bi}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu(Ni)Bi}_2\text{O}_4$ пленок, полученных из растворов – электролитов №2 и №3, снижение твердости (степени разупроч-

нения) составляет порядка 3–4% после 10 дней испытаний, что более чем в 2,0–2,5 раза ниже, чем значения степени разупрочнения для Cu, Cu(Bi) пленок.

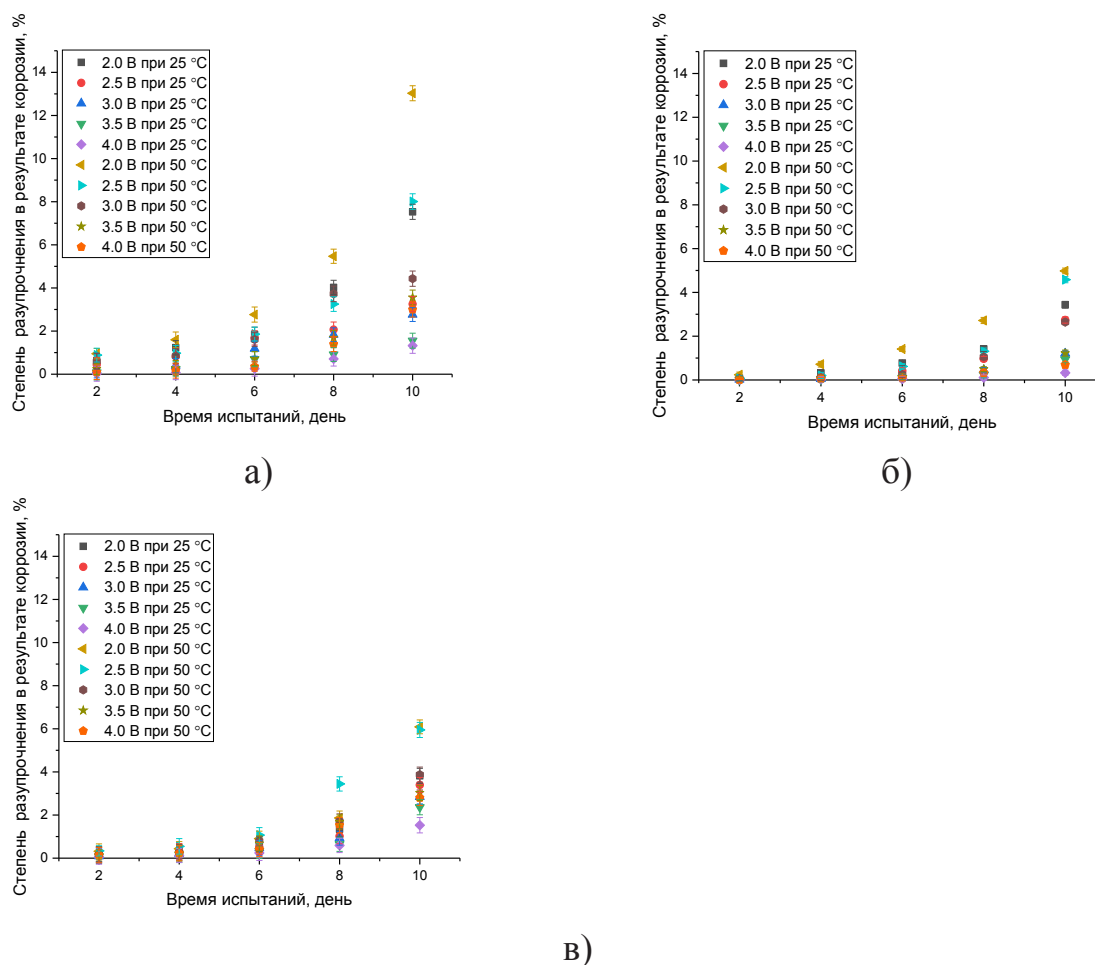


Рисунок 6 – Результаты оценки изменения степени разупрочнения пленок в зависимости от времени нахождения в агрессивной среде, а также вариации температуры среды:
а) Cu(Bi)/CuBi₂O₄ пленки; б) Cu(Co)Bi₂O₄ пленки; в) Cu(Ni)Bi₂O₄ пленки

Таким образом, анализируя полученные данные, можно сделать вывод о положительном влиянии эффекта замещения меди кобальтом или никелем в составе CuBi₂O₄ пленок на повышение устойчивости к воздействию агрессивной среды, которое сопровождается процессами коррозии и деградации. Увеличение устойчивости к коррозии для Cu(Co)Bi₂O₄ и Cu(Ni)Bi₂O₄ пленок обусловлено в первую очередь увеличением степени структурного упорядочения в исходном состоянии, которое наиболее проявлено для Cu(Co)Bi₂O₄ пленок. При этом замещение меди кобальтом или никелем, в свою очередь, приводит к повышению сопротивляемости к окислению и образованию областей разупорядочения в приповерхностном слое пленок, наличие которых характерно для медесодержащих структур и связано с образованием оксидных и гидроксидных пленок. При этом наличие областей разупорядочения (обусловленных процессами синтеза пленок) также способствует ускорению процессов деградации для Cu, Cu(Bi) пленок, однако в случае формирования двухфазных пленок Cu/CuBi₂O₄ наблюдается увеличение сопротивляемости к окислению за счет наличия межфазных границ, препятствующих распространению коррозии в глубь пленок. Под определением сопротивляемость к окислению в данном контексте подразумевалось увеличение устойчивости кристаллической структуры

пленок к деградации и снижению степени структурного упорядочения за счет деформации кристаллической структуры и образованию разупорядоченных включений.

Заключение

В работе представлены результаты оценки влияния изменения элементного состава CuBi_2O_4 пленок путем частичного замещения меди кобальтом или никелем, обусловленного процессами электрохимического осаждения, на устойчивость пленок к процессам деградации и коррозии при взаимодействии с агрессивными средами.

Опираясь на данные изменений степени структурного упорядочения (степени кристалличности) синтезированных пленок в зависимости от условий нахождения в агрессивной среде (в случае вариации температуры среды и времени нахождения в ней), было установлено, что наименьшей стабильностью к коррозионной деградации обладают Cu , $\text{Cu}(\text{Bi})$ пленки, в то время как формирование фазы CuBi_2O_4 в пленках, а также при частичном замещении меди никелем и кобальтом наблюдается увеличение устойчивости к коррозии более чем в 2,0–4 раза.

В ходе проведенных исследований было показано, что частичное замещение меди в составе CuBi_2O_4 пленок приводит к увеличению сопротивляемости к коррозии и процессам окисления как при комнатной температуре модельного раствора 0.1 M NaCl, так и при температуре 50 °C.

При оценке изменений прочностных параметров пленок в зависимости от условий нахождения их в агрессивной среде было установлено, что частичное замещение меди никелем и кобальтом приводит к снижению скорости деградации прочностных свойств более чем в 2,0–2,5 раза после 10 дней испытаний в сравнении с аналогичными параметрами для Cu , $\text{Cu}(\text{Bi})$ пленок.

Результаты, показывающие влияние эффекта замещения меди никелем или кобальтом в составе CuBi_2O_4 пленок, приводящие к увеличению устойчивости пленок к коррозии, в дальнейшем могут быть использованы при определении механизмов повышения устойчивости пленок и покрытий к внешним воздействиям. При этом полученные зависимости скоростей деградации пленок в ходе коррозионных испытаний могут быть использованы для определения потенциала применимости данных пленок в качестве защитных антикоррозионных покрытий.

Исследование выполнено в рамках грантового финансирования при поддержке МНВО РК AP14871152 «Синтез $\text{CuBi}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ пленок – перспективных материалов для создания защитных покрытий от электромагнитного и ионизирующего излучения».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Choi Y.J. et al. (2013) Characteristics of the electromagnetic interference shielding effectiveness of Al-doped ZnO thin films deposited by atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, vol. 269, pp. 92–97.
- 2 Yamada T. et al. (2008) Application of low resistivity Ga-doped ZnO films to transparent electromagnetic interference shielding material. *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 3, pp. 1027–1031.
- 3 Kang K.M. et al. (2021) Al/F codoping effect on the structural, electrical, and optical properties of ZnO films grown via atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, vol. 535, p. 147734.
- 4 Xia C. et al. (2016) Natural fiber composites with EMI shielding function fabricated using VARTM and Cu film magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, vol. 362, pp. 335–340.
- 5 Han E.G., Kim E.A., Oh K.W. (2001) Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics. *Synthetic metals*, vol. 123, no. 3, pp. 469–476.
- 6 Li R. et al. (2021) Enhancement of electromagnetic interference shielding from the synergism between Cu@ Ni nanorods and carbon materials in flexible composite films. *Materials Advances*, vol. 2, no. 2, pp. 718–727.

- 7 Chandrika B.M. et al. (2023) Green synthesis and characterization of dibismuth zinc oxide diborate nano particle as a good candidate for radiation shielding applications. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 938, p. 168600.
- 8 Zarei M., Sina S., Hashemi S.A. (2021) Superior X-ray radiation shielding of biocompatible platform based on reinforced polyaniline by decorated graphene oxide with interconnected tungsten–bismuth–tin complex. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 188, p. 109588.
- 9 Zarei M., Sina S., Hashemi S.A. (2021) Superior X-ray radiation shielding of biocompatible platform based on reinforced polyaniline by decorated graphene oxide with interconnected tungsten–bismuth–tin complex. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 188, p. 109588.
- 10 Al-Balushi M.A. et al. (2021) Ionization Radiation Shielding Effectiveness of Lead Acetate, Lead Nitrate, and Bismuth Nitrate-Doped Zinc Oxide Nanorods Thin Films: A Comparative Evaluation. *Materials*, vol. 15, no 1, pp. 3–18.
- 11 Maksoud M. I. A. A. et al. (2021) Gamma radiation shielding properties of poly (vinyl butyral). Bi2O3@ BaZrO3 nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 268, p. 124728.
- 12 Zhang T. et al. (2022) Spatially confined Bi2O3–Ti3C2Tx hybrids reinforced epoxy composites for gamma radiation shielding. *Composites Communications*, vol. 34, p. 101252.
- 13 Eyssa H.M. et al. (2023) Structure-property behavior of polyethylene nanocomposites containing Bi2O3 and WO3 as an eco-friendly additive for radiation shielding. *Ceramics International*, vol. 49, no. 11, pp. 18442–18454.
- 14 Maghrabi H.A. et al. (2016) Bismuth oxide-coated fabrics for X-ray shielding. *Textile Research Journal*, vol. 86, no. 6, pp. 649–658.
- 15 Malothu R. et al. (2021) Combination of Copper Bismuth Oxide (CuBi2O4) and Polymer Composites from Plastic Waste: A Boon for EMF Shielding. *i-Manager's Journal on Future Engineering and Technology*, vol. 16, no. 4, p. 11.
- 16 Cáceres L., Vargas T., Herrera L. (2009) Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions. *Corrosion science*, vol. 51, no. 5, pp. 971–978.

^{1,2}**Идинов М.Т.,**

PhD докторант, e-mail: idinov_medet@list.ru

^{3,4*}**Козловский А.Л.,**

PhD, ORCID ID 0000-0001-8832-7443, e-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

¹**Касымов А.Б.,**

PhD, қауымдастырылған профессор м.а., ORCID ID: 0000-0002-1983-6508,

e-mail: kassymov.asb@gmail.com

⁵**Градобоев А.В.,**

т.ғ.д., профессор, ORCID ID: 0000-0002-2803-5972, e-mail: gradoboev1@mail.ru

¹«Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КЕАҚ,

071412, Семей қ., Қазақстан

²«Nucmed» ЖШС, 070000, Семей қ., Қазақстан

³ҚР ЭМ Ядролық физика институты, 050000, Алматы қ., Қазақстан

⁴Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті КЕАҚ,

010008, Астана қ., Қазақстан

⁵Томск политехникалық ұлттық зерттеу университеті, 634050, Томск қ., Ресей

АГРЕССИВТІ ОРТА ӘСЕРІНЕН $\text{Cu}(\text{CO}, \text{Ni})\text{Bi}_2\text{O}_4$ ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа

Жұмыста электрохимиялық тұндыру әдісімен алынған CuBi_2O_4 қабықшаларының құрамындағы мыс-ты кобальтпен және никельмен алмастырудың әсері зерттеледі. Ауыстыру күкірт қышқылы ерітіндісіне – электролитке кобальт немесе никель сульфаттарын қосу арқылы басталды, бұл CuBi_2O_4 фазасына тән кристалдық тордың тетрагональды түрі бар қабыршақтарды алуға мүмкіндік берді. Сонымен қатар

пленкалардың құрылымдық параметрлері мен элементтік құрамының өзгерістерін талдау электролитке никель мен кобальт сульфаттарын қосу ішінара алмастыру түріне сәйкес тетрагональды фазаның түзілуіне әкелетінін көрсетті. электролит ерітіндісінің құрамына байланысты мысты никельмен немесе кобальтпен алмастыру. Сыртқы әсерлер кезінде қабықшаның ыдырау процестерін модельдеу барысында қоршаған ортаның әртүрлі температураларында 0,1 М NaCl үлгі ерітіндісінің агрессивті ортасындағы CuBi_2O_4 қабықшаларының коррозияға сынау нәтижелері алынды. Агрессивті ортада өткізілетін уақытқа байланысты зерттелетін пленкалардың құрылымдық реттілік дәрежесі мен жұмсарту дәрежесінің өзгеруінің тәуелділіктері анықталды. Мысты кобальтпен немесе никельмен алмастыру зерттелетін пленкалардың деградацияға және тотығуға төзімділігінің жоғарылауына әкелетіні анықталды, бұл агрессивті ортамен байланыста болған кезде пленка бетінің деградация жылдамдығының төмендеуіне әкелетін алмастырудың оң әсерін көрсетеді.

Тірек сөздер: жұқа қабықшалар, электрохимиялық синтез, коррозияға қарсы жабындар, CuBi_2O_4 , құрылымдық бұзылулар.

^{1,2}**Idinov M.T.,**

PhD student, e-mail: idinov_medet@list.ru

^{3,4*}**Kozlovskiy A.L.,**

PhD, ORCID ID 0000-0001-8832-7443, e-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

¹**Kasymov A.B.,**

PhD, acting associate professor, ORCID ID: 0000-0002-1983-6508,
e-mail: kassymov.asb@gmail.com

⁵**Gradoboev A.V.,**

Doctor of Technical Sciences, Professor, ORCID ID: 0000-0002-2803-5972,
e-mail: gradoboev1@mail.ru

¹NJSC «Shakarim University of Semey», 071412, Semey, Kazakhstan

²«Nucmed» LLP, 070000, Semey, Kazakhstan

³Institute of Nuclear Physics ME RK, 050000, Almaty, Kazakhstan

⁴NJSC L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010008, Astana, Kazakhstan

⁵National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Russia

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF $\text{Cu}(\text{CO},\text{Ni})\text{Bi}_2\text{O}_4$ FILMS WHEN EXPOSED TO AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

Abstract

The work examines the effect of substitution of copper with cobalt and nickel in the composition of CuBi_2O_4 films obtained using the electrochemical deposition method. The substitution was initiated by addition of cobalt or nickel sulfates to the sulfuric acid electrolyte solution, which made it possible to obtain films with a tetragonal type of crystal lattice characteristic of the CuBi_2O_4 phase. Moreover, an analysis of the structural parameters and changes in the elemental composition of the films showed that the addition of nickel and cobalt sulfates to the electrolyte leads to the formation of a tetragonal phase according to the type of substitution associated with the partial replacement of copper by nickel or cobalt, depending on the composition of the electrolyte solution. During simulation of the film degradation processes under external influences, the results of corrosion tests of CuBi_2O_4 films in the aggressive environment of a model solution of 0.1 M NaCl at different ambient temperatures were obtained. The dependences of changes in the structural ordering degree and the softening degree of the films under study were determined depending on the time spent in an aggressive environment. The substitution of copper with cobalt or nickel has been found to increase the resistance of the studied films to degradation and oxidation, indicating a positive substitution effect, reducing the degradation rate of the surface of the films in contact with the aggressive medium.

Key words: thin films, electrochemical synthesis, anti-corrosion coatings, CuBi_2O_4 , structural disorder.