

Кроме того, термодиффузионная обработка при различных температурах приводит к изменению соотношения фаз оксида алюминия. Выдержка контейнера при температуре 600°C приводит к сокращению количества фаз до трех основных типов  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , а уже при температуре термодиффузионной обработки 800°C нестабильные фазы  $\gamma$  и  $\delta$  переходят в  $\theta$  фазу с моноклинной кристаллической решеткой. При температуре 1200°C все метастабильные промежуточные фазы необратимо переходят в стабильную высокотемпературную  $\alpha$  фазу.

Вывод. Плазменные покрытия в значительной мере наследуют фазовый состав и структуру порошков на основе оксида алюминия, модифицированного термодиффузионной обработкой. Поэтому фазовый состав порошка должен содержать наибольшее количество  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Водимые добавки молибден и бор не должны окисляться с образованием летучих соединений, а закрепляться на поверхности керамической частицы. При этом технологические характеристики порошков должны обеспечивать стабильность температурно-временных параметров при прохождении частиц через плазменную струю. Наибольшее влияние на технологические характеристики порошковых материалов для напыления на основе оксида алюминия оказывают содержание легирующего элемента и температура во вращающемся контейнере в процессе термодиффузионной обработки.

#### **СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Соколова Т. В. и др. Комплексное исследование напыленной окиси алюминия с некоторыми заданными физико-химическими характеристиками // Неорган. и орган. покрытия, Ленинград, Наука. – 1975. – С. 128-135.
2. Погребняк А. Д. и др. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – №. 21. – С. 53-60.
3. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - 2-е изд. пер. и доп. - М.: Металлургия, 1973. - 400 с.
4. G. de Portu G. et al. Wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb composites // Wear.-2007.- Т. 262. – №. 11. – С. 1346-1352.
5. Tabuchi H., Itoh T. Electrofusion method of producing boron aluminum oxide refractory : пат. 4226629 США. – 1980.

УДК 544.22 + 544.08

#### **ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO<sub>3</sub>) И ОКСИДОВ КОБАЛЬТА (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**

*Гайдук Ю.С., Ломоносов В.А., Савицкий А.А.*

Белорусский Государственный Университет,  
Минск, Республика Беларусь

Полупроводниковые резистивные датчики на основе SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO и др. оксидов широко применяются для обнаружения и определения концентрации различных газов. Целью данной работы было изучение структурных и газочувствительных свойств оксида вольфрама (WO<sub>3</sub>), полученного золь-гель методом, и его композиций с оксидами кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoO. Исследований по газовой чувствительности указанных систем в литературе не обнаружено.

**Методика эксперимента.** Гель вольфрамовой кислоты получен из 1,23 М р-ра вольфрамата натрия и 12 М р-ра азотной кислоты.  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  по каплям добавляли к раствору  $\text{HNO}_3$ . При термическом разложении геля образуется нанокристаллический триоксид вольфрама.

Оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  получали осаждением 9,24 М р-ром аммиака из 2,3 М р-ра  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Отжиг высушенного при комнатной температуре ксерогеля при 600 °С (2 ч) приводил к получению нанокристаллического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Оксид кобальта  $\text{CoO}$  получали термическим разложением полученного по вышеописанной методике  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 950 °С (2 ч).

Электрическое сопротивление образцов (таблеток) оксида вольфрама и композиции оксида вольфрама с  $\text{CoO}$  (1 % мас.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1, 3, 5, 15, 25 % мас.) в интервале 100–250 °С измеряли двухзондовым методом в корундовой ячейке, помещенной в трубчатую печь, подключенную к терморегулятору. Образцы в виде таблеток (диаметр 10 мм, толщина 3,5 мм, масса 0,7 – 0,8 г) прессовались из предварительно отожженных на воздухе порошков (400 °С,  $\text{WO}_3$ , 2 ч, 600 °С,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 2 ч) с применением органического связующего (канифоль) на гидравлическом прессе (давление 150 кПа) и спекались на воздухе при 450 °С (2 ч). Для улучшения контакта на обе стороны образца наносилась серебряная паста.

Электрическое сопротивление в режиме нагрева и охлаждения измеряли при помощи цифрового ампервольтметра В7–40, температура контролировалась при помощи хромель-алюмелевой термопары, закрепленной непосредственно вблизи образца.

Газочувствительный отклик ( $S$ , %) определяли по формуле  $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100$  %, где  $R_a$  и  $R_g$  – сопротивление слоя на воздухе и при воздействии газовой смеси, соответственно. Газовоздушная смесь пропусклась через термостатированную измерительную ячейку в течение 10 минут со скоростью 2 л/ч, затем с той же скоростью подавался поток воздуха.

Рентгенографические исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН–3 (Co- $K\alpha_1$ -излучение). ОКР (размер кристаллитов) определяли по формуле Дебая–Шеррера.

**Обсуждение результатов.** По данным РФА, высушенный при 20 °С ксерогель, полученный по описанной выше методике, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ). В процессе последующей термообработки (2 ч) при 200 – 800 °С на рентгенограммах идентифицируются пики, относящиеся к моноклинной структуре  $\text{WO}_3$ . Наблюдается рост ОКР от 60 – 70 нм при 200 °С до около 200 нм при 800 °С. По литературным данным из водных растворов вольфраматов можно получить как однофазный продукт, так и смесь различных модификаций  $\text{WO}_3$  (ромбоэдрической, моноклинной и др. И использованные оксиды кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  также представляли собой нанокристаллические порошки с ОКР 250 нм для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и 40 – 50 нм для  $\text{CoO}$ .

Образцы для измерений получали смешением порошков оксидов, прессованием (1,5 МПа) и отжигом при 450 °С (2 ч). В процессе отжига при 450 – 600 °С

химического взаимодействия между  $WO_3$  и  $Co_3O_4$  (а также и  $CoO$ ) не наблюдается.

Наблюдаемое в обоих случаях увеличение чувствительности к  $CO$  уместно связывать с каталитической активностью в окислении  $CO$ ,  $H_2$  и углеводородов оксидами кобальта. Такая активность была обнаружена впервые японскими исследователями [1]. Авторы [1] связывали появление исключительно высокой чувствительности композиций  $SnO_2-Co_3O_4$  к  $CO$  и водороду с изменением окислительно-восстановительного состояния  $Co_3O_4$ . Нами впервые показано, что  $CoO$  в составе гетерофазных композиций  $WO_3-CoO$  также проявляет указанную активность, причём при более низких температурах, чем  $Co_3O_4$ . Чувствительность обеих композиций,  $WO_3-Co_3O_4$  (1 % мас.) и  $WO_3-CoO$  (1 % мас.) немонотонно увеличивается в интервале 150 – 240 °С. При этом чувствительность композиции  $WO_3-CoO$  (1 % мас.) к  $CO$  уже при 170 °С становится сопоставимой с чувствительностью к  $CO$  композиции  $WO_3-Co_3O_4$  (1 % мас.) при 242 °С. (см. рис. 2). Тем не менее, сравнивая газоадсорбционную активность  $CoO$  и  $Co_3O_4$ , следует учитывать, помимо химической природы, размер частиц оксидов кобальта в матрице оксида вольфрама. Влияние данного фактора требует дополнительного исследования.

Образец оксида вольфрама проявляет n-тип отклика к газовым смесям, содержащим  $CO$ , образец оксида кобальта – p-тип отклика. Все смешанные образцы, с содержанием оксида кобальта от 1 до 25 % мас. показали n-тип отклика к указанной газовой смеси. Чувствительность композиции к  $CO$  заметно возрастает уже при небольшом содержании добавки  $Co_3O_4$  и максимальна при содержании добавки 5 % мас. Однако и образец, содержащий 25 % мас. добавки демонстрирует более высокий отклик к  $CO$ , чем исходные оксиды вольфрама и кобальта (среди образцов чистых оксидов чувствительность образца оксида кобальта незначительно выше чувствительности образца оксида вольфрама).

На рисунке 1 представлены кривые чувствительности исследованных композиций к газоздушным смесям, содержащим 0,3 %  $CO$  в азоте и воздухе при 187,3 и 242,2 °С. Как следует из рисунка 1, при увеличении рабочей температуры от 187 °С до 243 °С величина сенсорного отклика увеличивается более чем вдвое.

С применением композиции  $WO_3 + 5$  % мас.  $Co_3O_4$  в ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» изготовлены двухэлектродные газовые датчики. Датчики обладали существенно более высокой чувствительностью к  $CO$  и  $NO_2$  по сравнению с датчиками, содержащими в составе чувствительного элемента (ЧЭ) чистый оксид вольфрама. ЧЭ из чистого  $WO_3$  показал чувствительность к  $NO_2$  и  $CO$   $S=1,5$  и  $1,1$  соответственно при токе нагрева 41 мА (236 °С). Датчики, содержащие добавку  $Co_3O_4$ , показали более высокую чувствительность к  $CO$  и исключительно высокую чувствительность к 2 ppm  $NO_2$  ( $S \leq 560$  %), что позволяет детектировать данный газ на уровне значительно ниже ПДК. При этом время достижения максимального сигнала составляло около 200 с, рабочая температура не превышала 200 °С (ток нагрева 31 мА), а потребляемая мощность датчиков не превышала 85 мВт [2].

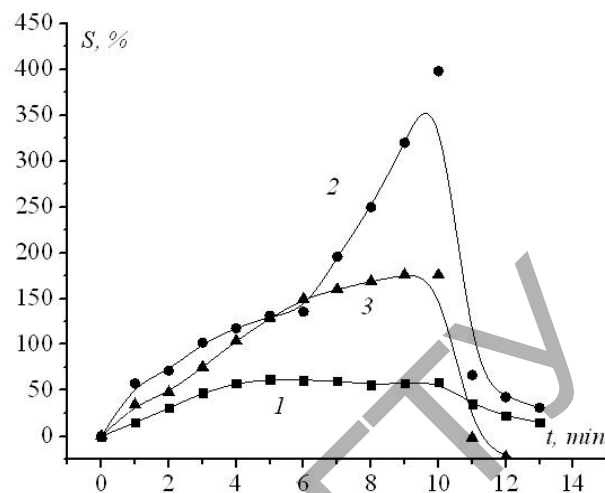
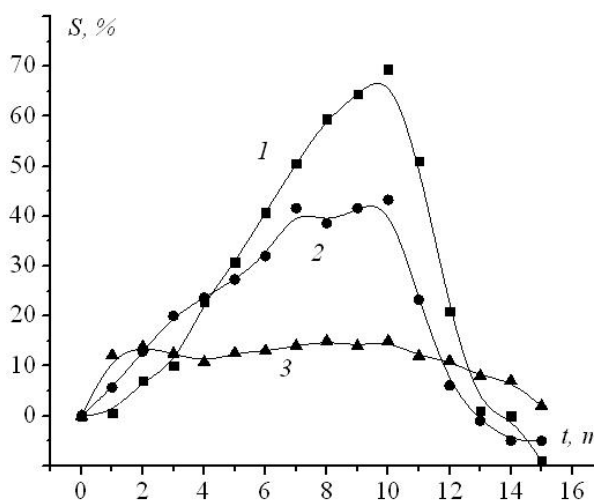


Рисунок 1 – Относительное изменение сопротивления образцов в газовых средах: а) 1 –  $\text{WO}_3 + 1\%$  мас.  $\text{CoO}$ ,  $\text{CO}/\text{N}_2$ , 0,3 % об., 187,3 °С; 2 –  $\text{WO}_3 + 1\%$  мас.  $\text{CoO}$ ,  $\text{CO}/\text{воздух}$ , 0,3 %, 187,3 °С; 3 –  $\text{WO}_3 + 1\%$  мас.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CO}/\text{N}_2$ , 0,3 % об., 186,3 °С; б) 1 –  $\text{WO}_3 + 1\%$  мас.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CO}/\text{воздух}$ , 0,3 % об., 242,2 °С; 2 –  $\text{WO}_3 + 1\%$  мас.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CO}/\text{N}_2$ , 0,3 % об., 242,2 °С; 3 –  $\text{WO}_3 + 1\%$  мас.  $\text{CoO}$ ,  $\text{CO}/\text{N}_2$ , 0,3 % об., 239,8 °С.

**Выводы.** Добавка к оксиду вольфрама оксидов кобальта  $\text{CoO}$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$  приводит к заметному возрастанию газочувствительности по сравнению с чистым оксидом вольфрама, в частности, к 0,3 % об.  $\text{CO}$  в воздухе, 0,3 % об.  $\text{CO}$  в азоте, 0,98 % об.  $\text{CH}_4$  в азоте. Данные материалы обладают хорошей адгезией к анодированному оксиду алюминия и пригодны для изготовления чувствительных полупроводниковых датчиков на различные газы с рабочей температурой менее 200 °С.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. N. Yamazoe. Toward innovations of gas sensor technology. Sensors and Actuators B. –2005. – Vol. 108. – P. 2–14.
2. Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий. Физико-химические свойства оксидной композиции  $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$ , полученной золь-гель методом. Известия НАНБ. Серия хим. наук. – 2015 г. – № 2. – С. 9 – 13.

УДК: 621.3.035.138

### ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

*Леуцук С.Д., Шупан П.И., Рыхлицкий Д.Г.*

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,  
Гродно, Республика Беларусь

**Введение.** Нанесение гальванических покрытий на поверхности деталей машин является эффективным способом управления их функциональными характеристиками. Такие технологии хорошо отработаны, но имеют существен-