

всех разведениях, о чем свидетельствует значительное увеличение интенсивности ХЛ по сравнению с контролем.

Анализ влияния смесей на образование АФК в галогенирующем цикле МПО (рН = 6,0) показал, что водный экстракт сухого чая ингибирует свободнорадикальный процесс при всех исследуемых разведениях (при этом максимальная степень ингибирования составляет 70 % при степени разведения 1:40). Экстракт обогатительной добавки при разведении 1:100 проявляет прооксидантное действие, а при меньшем разведении незначительно увеличивала выход ХЛ.

Таким образом, из полученных данных следует, что предлагаемые фитокомпозиции для функциональных напитков обладают выраженным иммуномодулирующим действием, поскольку способны разнонаправленно влиять на свободнорадикальные процессы в реакциях, катализируемых МПО нейтрофилов. При этом, фиточай проявляет антиоксидантные свойства, тогда как обогатительная добавка преимущественно оказывает прооксидантный эффект.

СОНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ

А. С. Логвинович, Т. В. Свиридова, А. В. Кондратюк

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в последнее время направлений прикладного материаловедения, связанных с улучшением функциональных характеристик металлов и их сплавов, является сонохимическое модифицирование их поверхности [1-2]. Поскольку механизм сонохимического модифицирования металлов до настоящего времени до конца не ясен, то априори предсказать масштаб влияния ультразвукового воздействия на поверхностные характеристики металлов различной природы, как правило, представляется затруднительным [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности сонохимической модификации поверхности электрохимически сформированного никеля в водных растворах, содержащих защитные и антикоррозионные добавки различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны никелевые покрытия толщиной 20 мкм, электрохимически осажденные на медную фольгу из

стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава: NiSO_4 – 200 г/л, NiCl_2 – 50 г/л, H_3BO_3 – 35 г/л, рН 4,5 – 5,5; температура осаждения составляла 25 °С. Электрохимически сформированные никелевые покрытия подвергали сонохимическому облучению с использованием ультразвукового генератора Vandelin мощностью 2200 Вт в водно-спиртовой среде ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) и в среде водных растворов молибденовой кислоты, концентрации 0,5 моль/дм³. Последние синтезировали из растворов молибдата натрия по ионообменной методике с использованием катионита КУ-2 в Н-форме.

Исследование морфологии поверхности металлических покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка 3 мкм), а также с помощью атомно-силовой микроскопии (микроскоп NT-206, величина сканирующей площадки 5×5×2 мкм). Состав металлических пленок был изучен с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ЭС 2401 с рентгеновским источником Mg K_α , $h\nu=1253,6$ эВ). Исследование устойчивости к коррозии никелевых покрытия было выполнено с помощью гравиметрического и электрохимического исследования (потенциостат Р150) в среде водного раствора серной кислоты, концентрации 0,5 моль/дм³. Оценка устойчивости к износу металлических покрытий в условиях сухого трения была проведена с использованием лабораторной установки, работающей по принципу «шар – плоскость».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сонохимическое облучение гальванического никеля в водно-спиртовой среде в течение 1 часа приводит к формированию на его поверхности плотной оксидной пленки, декорирующей микрорельеф исходной поверхности (Рис.1, а, б). Формируемая оксидная пленка является фазовой и поверхностная концентрация кислорода в ней, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, достигает 23 ат.%. Получаемая оксидная пленка является пористой, что позволяет в последствие осуществить сонохимическое допирование ее антикоррозионным агентом (в частности, бензотриазолом). Микрорельеф поверхности при этом сглаживается, поверхностные поры и трещины исчезают вследствие их заполнения антикоррозионным агентом (Рис.1, в).

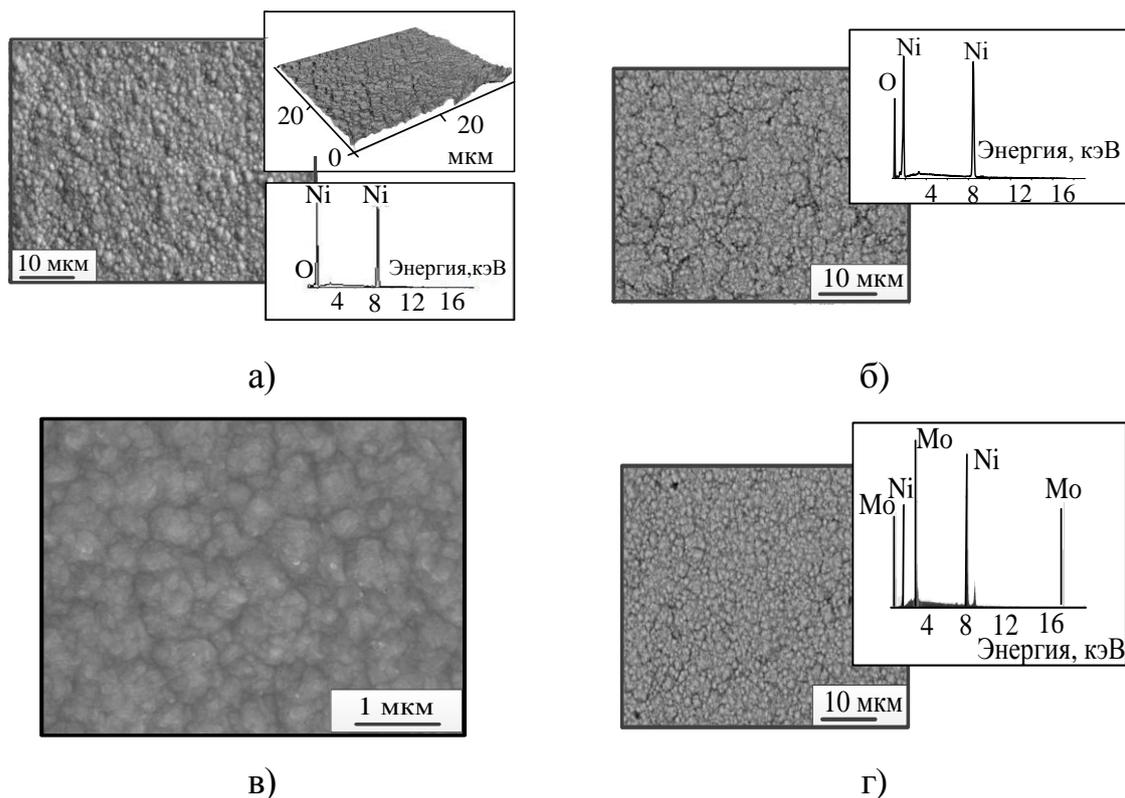


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения (сканирующая электронная микроскопия) поверхности электрохимически сформированного никелевого покрытия до (а) и после сонохимической обработки в водно-спиртовой среде (б, в) и в водном растворе молибденовой кислоты концентрации 0,5 моль/дм³ (г) в отсутствие (б, г) и в присутствии бензотриазола (в). На врезках приведены результаты атомно-силовой микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа

Коррозионная устойчивость никелевых покрытий, сонохимически облученных в водно-спиртовой среде, возрастает в 2–3 раза по сравнению с соответствующим показателем для индивидуального никеля. Дополнительно (в 6 и более раз) повысить коррозионную устойчивость никеля удастся путем заполнения пор поверхностного оксида антикоррозионным агентом. Отметим, что в то время как модифицированные пленки никеля сохраняли свою целостность в агрессивной среде в течение двух и более часов, полное растворение индивидуального никеля наблюдалось уже после часа ускоренных коррозионных испытаний (Рис.2, а). Интенсивность развития коррозионных процессов на поверхности никеля носит замедляющийся во времени характер, не характерный для индивидуального никеля. Последнее обстоятельство можно объяснить пролонгированным действием антикоррозионного агента, способного с течением времени выходить из все более глубоких слоев пленки оксида.

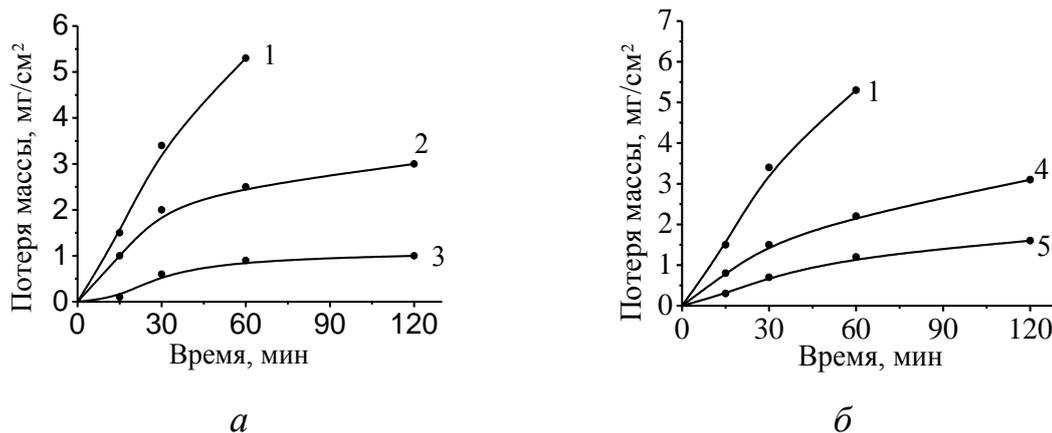


Рис.2. Кинетические кривые потери массы для процесса коррозии индивидуального никеля, сонохимически окисленного никелевого покрытия (как индивидуального, так и содержащего бензотриазол) (а) и никеля, модифицированного нанесением оксид-молибденовой пленки (как индивидуальной, так и содержащей бензотриазол) (б)

1 – индивидуальный никель; 2 – никель, поверхностно сонохимически окисленный в водно-спиртовой среде; 3 – никель, сонохимически окисленный в водно-спиртовой среде в присутствии бензотриазола; 4 – никель с сонохимически иммобилизованной молибден-оксидной пленкой; 5 – никель с молибден-оксидной пленкой, содержащей бензотриазол

Результаты гравиметрических коррозионных испытаний согласуются с данными электрохимического исследования, представленными в таблице. Наилучшую устойчивость в агрессивной среде продемонстрировало никелевое покрытие, на поверхности которого сонохимически была сформирована оксидная пленка, допированная антикоррозионным агентом (по результатам электрохимического исследования, скорость коррозии для данного образца составила $\sim 0,88 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$).

На втором этапе исследования была изучена возможность сонохимического модифицирования поверхности никеля продуктами полимеризации молибденовой кислоты. По данным электронно-микроскопического исследования, сонохимически формируемая на поверхности никеля оксид-молибденовая пленка является тонкой, декорирующей микрорельеф исходной поверхности (Рис.1, з). Рентгено-фотоэлектронное исследование показало, что сонохимически формируемая молибден-содержащая оксидная пленка химически иммобилизована к поверхности никеля и образована преимущественно продуктами химического взаимодействия поверхностных атомов никеля с молибденовой кислотой. При этом в сонохимически генерированной пленке обнаруживаются проявления индивидуального MoO_3 , атомы молибдена в котором находятся в полностью окисленном состоянии. Выполненное исследование показало, что эффективное допирование оксид-молибденовой пленки антикоррозионным агентом удастся осуществить параллельно с ее сонохимической иммобилизацией. Коррози-

онная устойчивость никелевых покрытий в таком случае возрастает в 3–4 раза (Рис.2, б).

Табл.

Значения плотности тока коррозии и скорости коррозии, найденные по результатам электрохимического исследования коррозионной устойчивости никелевых пленок

Образец	Плотность тока коррозии, мА/см ²	Скорость коррозии, г/м ² ·ч
Ni	0,54	5,95
Ni-оксид	0,33	3,63
Ni-оксид-бензотриазол	0,08	0,88
Ni-молибденовая кислота	0,34	3,74
Ni-молибденовая кислота-бензотриазол	0,21	1,32

Трибологические испытания показали, что никель, покрытый молибден-оксидной пленкой характеризуется высокой износостойкостью (в 3 раза выше, чем у никеля), что можно объяснить присутствием в пленке вкраплений триоксида молибдена слоистого строения, способного придать пленке самосмазывающиеся свойства. Износостойкость никелевых покрытий, модифицированных оксидными пленками, сравнима или несколько превышает соответствующий показатель для индивидуального никеля.

Литература

1. *Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis In: *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / Ed. by M. Ortiz et al. Nova Sci. Publishers. NY, 2012. P. 147–179.
2. *Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V.* Electrochemical synthesis of Ni-MoO₃ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. // *J. Solid-State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 1–5.
3. *Логвинович А.С.* сонохимическое поверхностное модифицирование электрохимических никелевых покрытий // XVI Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых: Материалы докл. конф., Брест 16 мая 2014 г. / Министерство образования РБ, Учреждение образования «Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина — Брест, 2014. С. 3.