

УДК 621.357.7

А. С. ЛОГВИНОВИЧ,
Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ

СОНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДИЕВОЙ КИСЛОТЫ

*Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь*

Сонохимическая иммобилизация продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности гальванического никеля позволяет получать металл-оксидные пленочные композиты, которые могут быть допированы антикоррозионными агентами по окклюзионному механизму. Последнее обстоятельство принципиальным образом (в 3 и более раз) повышает износостойкость и защитно-коррозионные свойства никеля по сравнению с индивидуальным никелем.

The products of polycondensation of vanadium acid immobilized to the galvanic nickel surface yield metal-oxide film composites which can be doped with anticorrosion agents via their occlusion. This results in the radical (3-fold) increase in the wear resistance and corrosion stability of metal surface as compared to bare nickel.

Ключевые слова: ванадиевая кислота; никель; сонохимия; износостойкость; коррозионная устойчивость.

Keywords: vanadic acid; nickel; sonochemistry; wear resistance; corrosion stability.

Оксиды ванадия имеют слоистое строение, что открывает широкие возможности для интеркаляции ионов и молекул различной природы в межслоевое пространство [1, 2]. С другой стороны, кластеры и коллоидные частицы оксида ванадия отличаются выраженной склонностью к адсорбции на поверхности твердых тел (в том числе металлов и оксидов). Последнее обстоятельство широко используется для создания гетерогенных катализаторов широкого спектра действия, а также модифицирования поверхности конструкционных материалов. Прекурсором при получении оксид-ванадиевых кластеров и коллоидных частиц могут служить продукты окислительно-восстановительных превращений, а также классического золь-гель синтеза. В то же время альтернативным источником оксид-ванадиевых прекурсоров являются водные растворы ванадиевой кислоты, получаемые с помощью ионообменных реакций [3, 4]. Известно, что такие растворы уже в момент получения представляют собой коллоид оксида ванадия, характеризующийся наличием подвижного равновесия между полимерными и коллоидными оксид-ванадиевыми

образованиями, положение которого зависит от концентрации и рН раствора ванадиевой оксокислоты [3, 5].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности сонохимической иммобилизации продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности электрохимически осажденного никеля и изучение антикоррозионных и трибологических свойств получаемых при этом металлоксидных пленочных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Никелевые покрытия толщиной 20 мкм осаждали электрохимически на медную фольгу из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава (г/дм³): NiSO₄ – 200, NiCl₂ – 50, H₃BO₃ – 35; рН 4,5–5,5; плотность катодного тока – 2 А/дм²; температура осаждения 25 °С. Полученные таким образом пленки никеля подвергали сонохимическому воздействию с использованием ультразвукового генератора Bandelin мощностью 2200 Вт в водном растворе ванадиевой кислоты (концентрация 0,2 моль/дм³), полученном из раствора метаванадата натрия методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2 в Н-форме, а затем промывали в дистиллированной воде. Сонохимически модифицированные пленки никеля прогревали при температуре 200 °С в течение 4 ч на воздухе для полного завершения поликонденсационных процессов.

Исследование морфологии поверхности покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка – 3 мкм). ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Thermo Nicolet AVATAR 330 FTIR. Количество ванадия, осажденного в виде оксосоединений, определяли путем растворения оксидного покрытия в HCl в присутствии H₂O₂ с последующей стабилизацией полученного раствора аммиаком и исследованием методом эмиссионной спектроскопии (спектрометр Spectroflame ICP-P).

Устойчивость покрытий к коррозии была оценена гравиметрическим методом в среде водного раствора серной кислоты (0,5 моль/дм³). Оценка устойчивости к износу металлических покрытий в условиях сухого трения была выполнена с использованием лабораторной установки при нагрузке 1,1 кг/см² в течение 3 ч (площадь дорожки трения составляла 1,8 см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии и ИК-спектроскопии облучение гальванического никеля ультразвуком в присутствии ванадиевой кислоты сопровождается необратимым связыванием оксосоединений ванадия на никелевой поверхности с образованием осадка гидратированного оксида ванадия (рис. 1). При этом выполненное электронно-микроскопическое

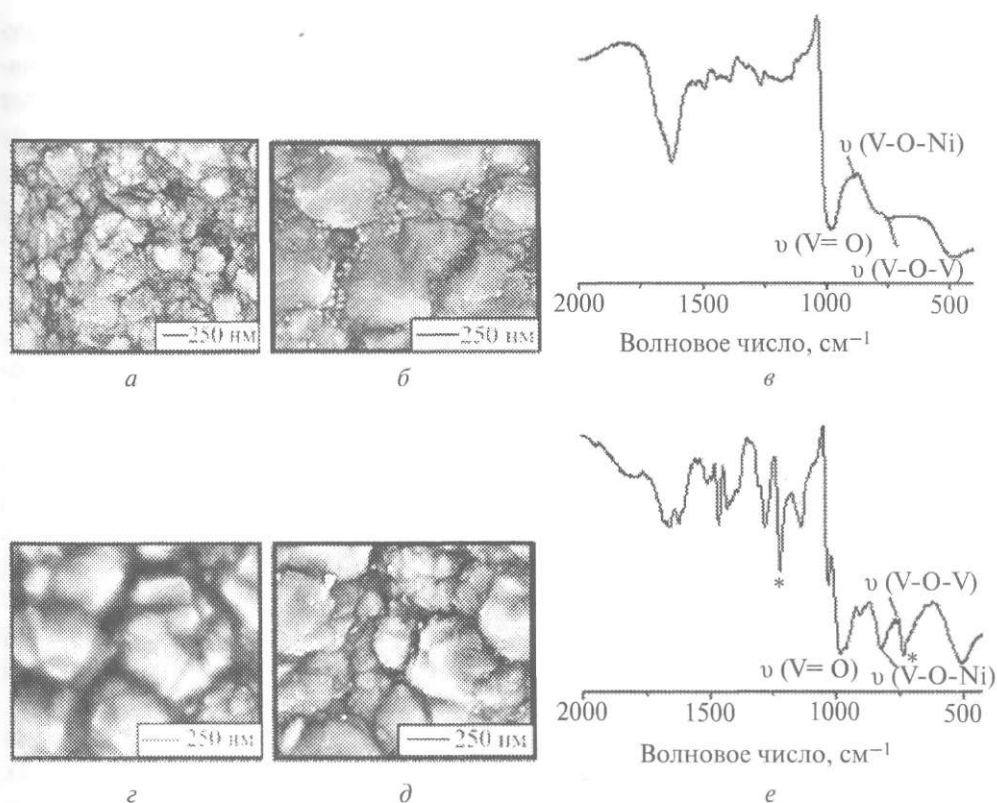


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (*a, б, г, д*) и ИК-спектры (*в, е*) поверхности гальванического никеля (*a*) и поверхности никеля, модифицированной продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты (*б, в*); после термообработки (*г*); при наличии в пленке гидратированного оксида ванадия окклюдируемого бензотриазола (*д, е*). На ИК-спектре (*е*) знаком (*) отмечены наиболее интенсивные полосы поглощения бензотриазола

исследование позволяет заключить, что микрорельеф поверхности гальванического никеля при сонохимическом модифицировании практически не изменяется (рис. 1, *a, б, г, д*). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что сонохимически формируемая на поверхности гальванического никеля пленка гидратированного оксида ванадия имеет толщину несколько монослоев и декорирует рельеф исходной никелевой поверхности. В то же время из полученных электронно-микроскопических изображений видно, что на сонохимически модифицированной поверхности никеля различимы также дискретные частицы, представляющие собой фазовые образования, являющиеся продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты и окклюдируемые поверхностной оксидной пленкой.

Термообработка пленок гидратированного оксида ванадия, сформированных на поверхности гальванического никеля, приводит к их реструктуризации:

блочная структура пленки становится более выраженной, средний размер структурных элементов пленки увеличивается. Последнее можно связать с увеличением компактности продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты вследствие удаления химически и физически связанной воды, а также кристаллизации оксидной фазы.

По данным химического анализа концентрация ванадия на поверхности никеля, подвергнувшегося сонохимической обработке, не превышает $0,3 \text{ ммоль/см}^2$. Повысить данный показатель путем многократного нанесения модифицирующей пленки не удастся, что можно рассматривать как косвенное свидетельство химической иммобилизации продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности никеля, в результате чего уже при первой сонохимической обработке поверхностные химически активные центры никеля расходуются практически полностью и дальнейшего роста толщины пленки не наблюдается.

Покрyтия гальванического никеля, модифицированные осаждением гидратированного оксида ванадия, характеризуются более высокой (в $\sim 1,5$ раза) устойчивостью к коррозии по сравнению с исходным никелем (рис. 2). Дополнительно повысить коррозионную устойчивость металл-оксидных пленочных композитов удастся путем введения в сонохимически формирующуюся оксидную пленку бензотриазола, выполняющего роль ингибитора коррозии. Факт окклюдирования бензотриазола в пленку гидратированного оксида ванадия подтверждается данными ИК-спектроскопического исследования (рис. 1, e). Как показало выполненное исследование, даже небольшие количества бензотриазола (вводившегося в раствор ванадиевой кислоты в количестве $0,01 \text{ масс.}\%$), присутствие которого не сказывается ни на морфологии пленки гидратирован-

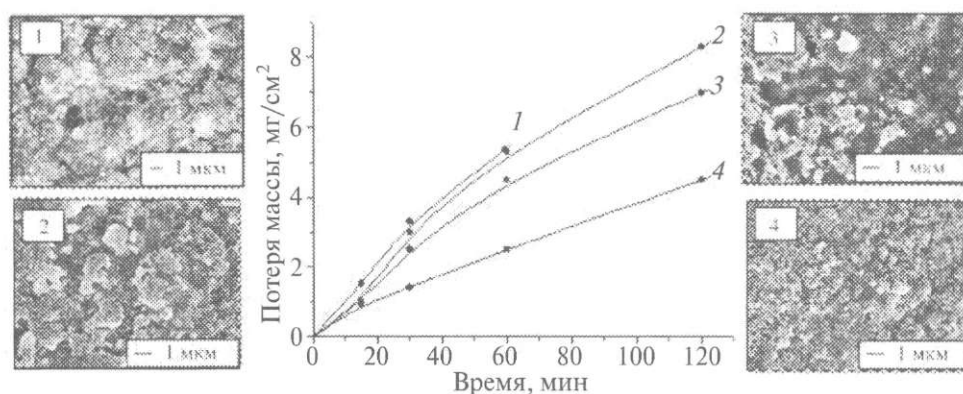


Рис. 2. Кинетические кривые потери массы и электронно-микроскопические изображения поверхности образцов для процесса коррозии гальванического никеля (1) и никеля, модифицированного продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты; до (2) и после термообработки (3); при наличии окклюдированного бензотриазола (4). Номера фотографий соответствуют номерам кривых

ного оксида ванадия, ни на ее целостности и структурной организации (рис. 1, *д*), позволяют повысить устойчивость к коррозии металл-оксидных композитов в 2,5–3 раза по сравнению с индивидуальным никелем. Отметим, что в то время как средняя скорость коррозии для никелевых пленок, определенная по результатам гравиметрических измерений, за первый час ускоренных коррозионных испытаний составляет $5,1 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$, в случае металл-оксидных пленочных композитов данный показатель не превышает $2,8 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$. Отметим, что в отличие от исходной пленки никеля толщиной 20 мкм, разрушающейся уже по истечении первого часа ускоренных коррозионных испытаний, металл-оксидные пленочные композиты сохраняют устойчивость в течение 3 ч и более.

Данные коррозионных испытаний в полной мере подтверждаются результатами электронно-микроскопического исследования морфологии поверхности исходного никеля и металл-оксидных пленочных композитов, подвергшихся коррозионному воздействию (см. рис. 2). Действительно, если в процессе ускоренных коррозионных испытаний на поверхности индивидуального никеля обнаруживаются каверны и ямки травления, свидетельствующие об интенсивно развивающихся коррозионных процессах, то поверхность металл-оксидных пленочных композитов (в том числе допированных бензотриазолом) в значительной мере сохраняет исходный микрорельеф (см. рис. 2).

Результаты трибологического исследования показали, что модифицирование поверхности гальванического никеля пленками, состоящими из продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты, приводит к заметному увеличению его износостойкости (рис. 3).

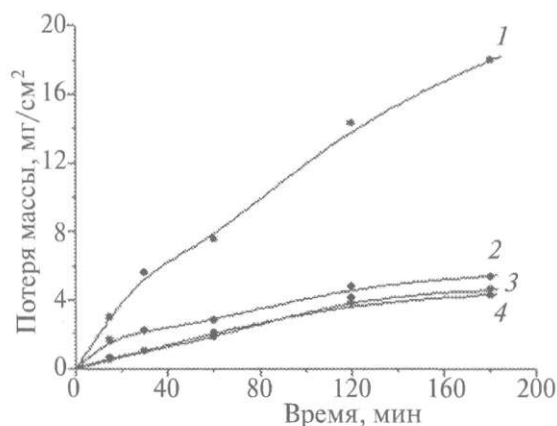


Рис. 3. Кинетические кривые потери массы в ходе механического износа гальванического никеля (1); никеля, модифицированного продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты (2–4); никеля с сонохимически генерированным покрытием из оксида ванадия, подвергнутого термообработке (3); никеля с покрытием из оксида ванадия, осажденного в присутствии бензотриазола (4)

Принципиально большей износостойкостью (в 3–5 раз и более превышающей данный показатель для индивидуального никеля) характеризуются металл-оксидные композиты, прогретые при температуре 200 °С и допированные антикоррозионным агентом (см. рис. 3). Последнее обстоятельство может быть связано с подавлением в присутствии бензотриазола процессов трибокоррозии и уменьшением роли окислительного изнашивания при механическом воздействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сонохимическая иммобилизация продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности электрохимически осажденного никеля позволяет получать металл-оксидные композитные покрытия, демонстрирующие в 1,5 раза большую коррозионную устойчивость в агрессивных средах по сравнению с исходным никелем. Дополнительное повышение коррозионной устойчивости может быть достигнуто за счет введения по окклюзионному механизму в объем пленки оксида ванадия ингибирующего агента – бензотриазола, что позволяет в 2,5–3 раза повысить коррозионную устойчивость пленочных композитов в кислой среде по сравнению с исходным гальваническим никелем при одновременном (в 3–5 раз) повышении его износостойкости за счет подавления процессов трибокоррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Chichester : Weinheim Wiley, 2000. Vol. XV.
2. Livage J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions // *Catalysis Today* 1998. Vol. 41, № 3. P. 1915–1921.
3. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides // *Progr. Solid State Chem.* 1988. Vol. 18. P. 259–341.
4. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // *Molybdenum : Characteristics, Production and Applications* / ed. by M. Ortiz. N. Y. : Nova Sci. Publishers, 2012. P. 147–179.
5. Henry M., Jolivet J.-P., Livage J. Aqueous chemistry of metal cations // *Structure and Bonding*. 1991. Vol. 77. P. 153–206.

Поступила в редакцию 17.02.2015