

УДК 661.551.546.621

## ПОДАВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОНОХИМИЧЕСКИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОНТЕЙНЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. С. ЛОГВИНОВИЧ<sup>1)</sup>, Т. В. СВИРИДОВА<sup>1)</sup>, В. Е. АГАБЕКОВ<sup>2)</sup>, Д. В. СВИРИДОВ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Показано, что тонкие пленки гидратированного оксида молибдена, выращенные на поверхности никеля методом соноиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты, могут выступать в качестве контейнерных структур, окклюдирующих бензотриазол (ингибитор коррозии). Полученные пленки характеризуются хорошими защитными свойствами и обеспечивают повышение износостойкости поверхности никеля в пять раз, в том числе за счет предупреждения трибокоррозии.

**Ключевые слова:** оксид молибдена; соноиндуцированная полимеризация; никель; коррозия; бензотриазол.

## SUPPRESSION OF CORROSION PROCESSES AT THE NICKEL SURFACE EMPLOYING IMMOBILIZED CONTAINER STRUCTURES BASED ON TRANSITION METAL OXIDES

A. S. LOGVINOVICH<sup>a</sup>, T. V. SVIRIDOVA<sup>a</sup>, V. E. AGABEKOV<sup>b</sup>, D. V. SVIRIDOV<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

<sup>b</sup>Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,  
F. Skaryny Street, 36, 220141, Minsk, Belarus

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

It is shown that thin films of the hydrated molybdenum oxide grown at the nickel surface employing sonoinduced polycondensation of molybdic acid can behave as the container structures occluding benzotriazole (corrosion inhibitor). The resultant films demonstrate good corrosion protection properties and impart enhanced wear resistance of nickel surface reducing the wear rate 5-fold due to preventing the tribocorrosion.

**Key words:** molybdenum oxide; sonoinduced polymerization; nickel; corrosion; benzotriazole.

### Образец цитирования:

Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Агабеков В. Е., Свиридов Д. В. Подавление коррозионных процессов на поверхности никеля с использованием сонохимически иммобилизованных контейнерных структур на основе оксидов переходных металлов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 21–27.

### For citation:

Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Agabekov V. E., Sviridov D. V. Suppression of corrosion processes at the nickel surface employing immobilized container structures based on transition metal oxides. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 21–27 (in Russ.).

### Авторы:

**Александр Сергеевич Логвинович** – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. В. Свиридова.

**Татьяна Викторовна Свиридова** – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

**Владимир Енокович Агабеков** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; директор.

**Дмитрий Вадимович Свиридов** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

### Authors:

**Aliaksandr Logvinovich**, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.  
logvinovich2357@gmail.com

**Tatsiana Sviridova**, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.  
sviridova@bsu.by

**Vladimir Agabekov**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); director.  
miza@ichnm.basnet.by

**Dmitri Sviridov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.  
sviridov@bsu.by

## Введение

Процессы поликонденсации оксокислот переходных металлов (в частности, оксокислот молибдена, ванадия, вольфрама), протекающие за счет оляции [1] (и, соответственно, через образование двумерных неорганических оксоструктур), приводят к формированию оксидных и оксидно-гидроксидных фаз слоистого строения [1; 2]. В [3] показано, что в условиях ультразвукового воздействия продукты поликонденсации оксокислот иммобилизуются на поверхности никеля с образованием прочносвязанного оксидно-гидроксидного поверхностного слоя. В свою очередь, ламеллярное строение продуктов поликонденсации оксокислот переходных металлов создает условия для интеркаляции молекул органических веществ в межслоевое пространство [1], а следовательно, открывает перспективы получения иммобилизованных контейнерных структур с широкими функциональными возможностями. Цель настоящего исследования – получение сонохимически иммобилизованных слоев оксидно-гидроксидных соединений молибдена, содержащих интеркалированный ингибитор коррозии (бензотриазол (БТА)), и создание на этой основе защитных покрытий, способных обеспечить эффективное подавление коррозии никеля в кислой среде.

## Методика исследования

Пленки никеля толщиной 20 мкм были получены путем его электрохимического осаждения на медную подложку из стандартного электролита никелирования [4], содержащего  $\text{NiSO}_4$  ( $200 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $\text{NiCl}_2$  ( $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 4,5$  (условия осаждения: температура  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , плотность катодного тока  $2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ). Водный раствор полимолибденовой кислоты был получен в результате пропускания раствора  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  с концентрацией 0,5 моль/л через ионообменную колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме. Модифицирование поверхности никеля продуктами поликонденсации молибденовой кислоты осуществлялось путем облучения ультразвуком (ультразвуковой генератор Bandelin Sonopuls HD 2070 (Германия), частота 22 кГц, электрическая мощность 80 Вт) в течение 5 мин в растворе полимолибденовой кислоты. Для введения в иммобилизованный оксидно-гидроксидный слой бензотриазола облучение проводилось в растворе полимолибденовой кислоты, содержащем 0,01 % БТА. После ультразвуковой обработки модифицированные никелевые подложки прогревались при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Поверхностная концентрация продуктов поликонденсации молибденовой кислоты составляла  $0,9 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$  (определение выполнялось фотометрически [5]).

Исследование микрорельефа поверхности образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (Германия) и атомно-силового микроскопа NT-206 (Беларусь). Микротрибологические измерения были также выполнены с использованием атомно-силового микроскопа (зонд CSC38/AIBS/50). Коэффициент трения определялся из данных о торсионном закручивании кантилевера в контакте с исследуемой поверхностью в режиме двухпроходного (обратноходового) сканирования изучаемого участка (размер области сканирования в микротрибологическом эксперименте составлял  $1,5 \text{ мкм}^2$ ).

Износостойкость покрытий оценивалась по потере массы образцом в условиях сухого трения при нагрузке  $1,1 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$  в течение 15–180 мин (площадь дорожки трения составляла  $1,8 \text{ см}^2$ ) и сравнивалась с соответствующим показателем для индивидуального металла.

Коррозионная устойчивость сонохимически модифицированных никелевых покрытий оценивалась по результатам ускоренных коррозионных испытаний в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0,5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  при температуре  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; показателем коррозионной устойчивости при этом служила потеря массы образца, нормированная на его площадь ( $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Электрохимическое исследование процессов коррозии было выполнено в потенциостатических условиях с использованием спектрометра электрохимического импеданса Autolab PGSTAT204 (Нидерланды).

## Результаты исследования и их обсуждение

Выполненное исследование показало, что в контакте с поверхностью никеля в условиях ультразвукового воздействия наблюдается спонтанная поликонденсация молибденовой кислоты, приводящая к постепенному накоплению в электролите оксидно-гидроксидных частиц, проявляющемуся в увеличении светорассеяния раствора при одновременном снижении его кислотности (рис. 1). По данным электронно-микроскопического исследования, образующиеся на завершающих этапах поликонденсации частицы имеют размер  $\sim 100 \text{ нм}$  и объединены в протяженные агрегаты (см. рис. 1, б). При ультразвуковом облучении полимеризующийся раствор вблизи никелевой поверхности окрашивается, что свидетельствует о частичном восстановлении молибденовой кислоты, протекающем параллельно с соноиндуцированным травлением поверхности никеля.

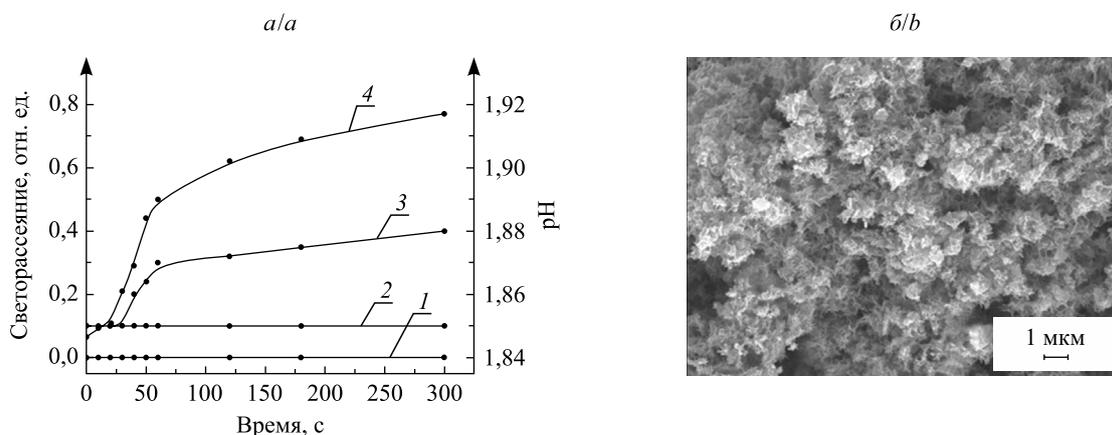


Рис. 1. Кинетические кривые изменения светорассеяния (2, 4) и кислотности раствора (1, 3) молибденовой кислоты при облучении ультразвуком в контакте с индифферентной поверхностью (1, 2), в контакте с поверхностью никеля (3, 4) (а); электронно-микроскопическое изображение частиц, образовавшихся в результате сонохимически стимулированной поликонденсации молибденовой кислоты на поверхности никеля (б)

Fig. 1. Kinetic curves of (2, 4) light scattering and (1, 3) acidity for molybdc acid solution exposed to ultrasound (1, 2) in contact with indifferent surface; (3, 4) in contact with nickel surface (a). SEM image of oxide-hydroxide particles formed due to sonochemically stimulated polycondensation of molybdc acid contacting with nickel surface (b)

В [3] показано, что ультразвуковое воздействие сопровождается иммобилизацией продуктов поликонденсации молибденовой кислоты на поверхности никеля. Из приведенных на рис. 2 атомно-силовых изображений видно, что осажденные в ультразвуковом поле оксидно-гидроксидные соединения молибдена декорируют элементы поверхности никелевой подложки, т. е. осаждение носит (во всяком случае, на его начальных этапах) преимущественно эпитаксиальный характер.

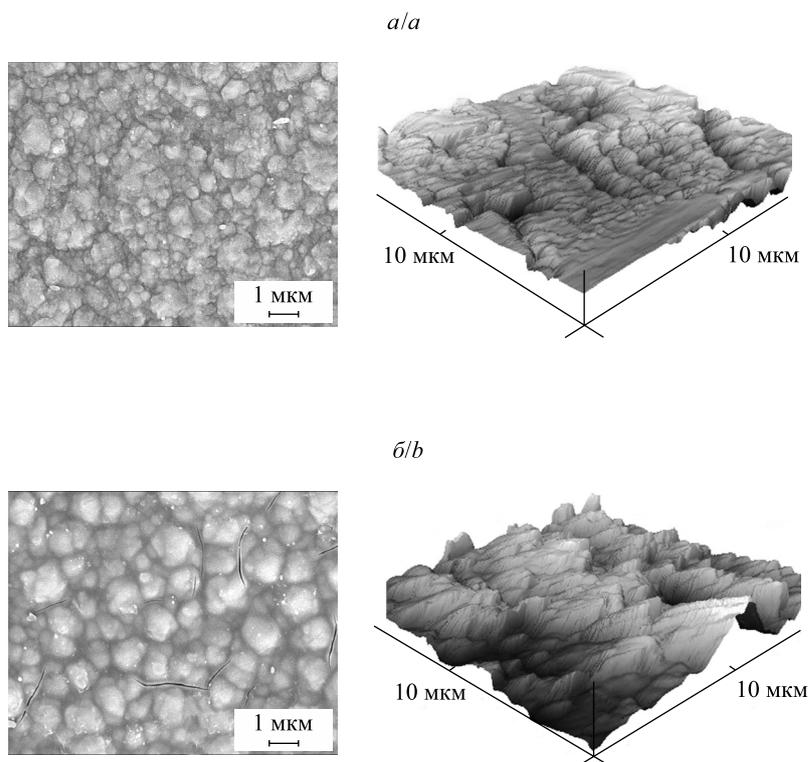


Рис. 2. Электронно-микроскопические и атомно-силовые изображения гальванического никеля до облучения (а) и после облучения (б) ультразвуком в водном растворе молибденовой кислоты

Fig. 2. SEM and AFM images of galvanic nickel surface (a) before and (b) after treatment with ultrasound in the molybdc acid solution

Осажденный таким образом слой гидратированного оксида молибдена химически пришит к никелевой поверхности, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектре колебаний, соответствующих химическим связям Ni—O—Mo (рис. 3). Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о том, что добавка БТА к раствору полимолибденовой кислоты приводит к его эффективному включению в формирующуюся на поверхности никеля оксидно-гидроксидную пленку (см. рис. 3). При этом полосы поглощения, соответствующие характеристическим колебаниям в молекуле БТА, не претерпевают существенных сдвигов, и, следовательно, можно сделать вывод о том, что молекулы ингибитора входят в оксидную пленку по окклюзионному механизму.

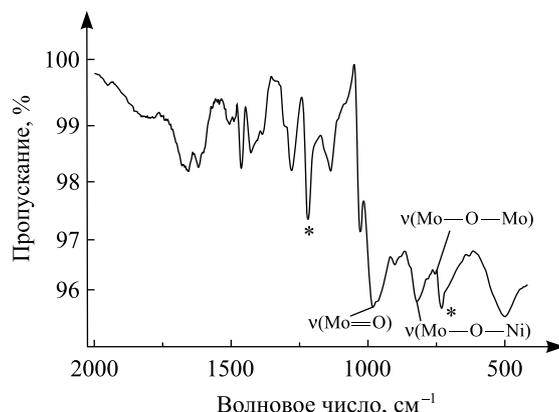


Рис. 3. ИК-спектры гальванического никеля, облученного ультразвуком в водном растворе молибденовой кислоты, содержащем БТА. На спектре знаком \* отмечены наиболее интенсивные полосы поглощения бензотриазола

Fig. 3. IR spectra of galvanic nickel irradiated with ultrasound in BTA-containing aqueous solution of molybdic acid.

The mostly intense bands corresponding to benzotriazole are marked by asterisks

Приведенные в табл. 1 результаты ускоренных коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что скорость коррозии никеля, на поверхности которого были иммобилизованы продукты поликонденсации молибденовой кислоты, снижается в пять раз. При этом оценки скорости коррозии, полученные по данным гравиметрических измерений, дают существенно меньшие значения по сравнению с оценками, полученными из данных электрохимических измерений (т. е. исходя из величины коррозионного тока), и, следовательно, защитные свойства иммобилизованного оксидно-гидроксидного слоя на начальных стадиях коррозионного испытания даже несколько увеличиваются. Устойчивость по отношению к коррозионному воздействию сонохимически модифицированного никеля сохраняется в течение длительного времени: в то время как целостность индивидуального никелевого покрытия нарушалась после проведения коррозионных испытаний в течение полутора часов, модифицированное никелевое покрытие сохраняло устойчивость в агрессивной среде в течение трех и более часов. В целом высокие защитные свойства оксид-молибденовой пленки обусловлены ее плотной структурой, в результате чего она полностью декорирует поверхность никеля (см. рис. 2); при этом дефекты (сквозные поры, трещины), имеющиеся в иммобилизованной пленке MoO<sub>3</sub>, способны на начальных этапах коррозионных испытаний частично залечиваться, заполняясь продуктами коррозии никелевого субстрата и обеспечивая на этой стадии некоторое повышение коррозионной устойчивости.

Таблица 1

Скорость коррозии немодифицированного и модифицированного никеля в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0,5 моль · л<sup>-1</sup> при температуре 70 °С

Table 1

The corrosion rate for non-modified and modified nickel surface in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 70 °С

Образец	Скорость коррозии (гравиметрическая), мг · см <sup>-2</sup> · ч <sup>-1</sup>	Скорость коррозии (электрохимическая), мг · см <sup>-2</sup> · ч <sup>-1</sup>
Никель	5,9	5,9
Никель, модифицированный осаждением MoO <sub>3</sub>	1,3	3,7
Никель, модифицированный осаждением MoO <sub>3</sub> : БТА	1,1	4,0

Результаты измерений электрохимического импеданса в контакте с индифферентным электролитом (рис. 4) свидетельствуют о том, что тонкие пленки гидратированного триоксида молибдена, нанесенные на поверхность никеля в результате сонохимического модифицирования, являются электроактивными: наблюдающееся при переходе к модифицированной поверхности снижение поляризационного сопротивления указывает на появление дополнительной возможности для протекания поверхностной электрохимической реакции (в данном случае – редокс-превращения  $\text{Mo(VI)} \leftrightarrow \text{Mo(V)}$ ).

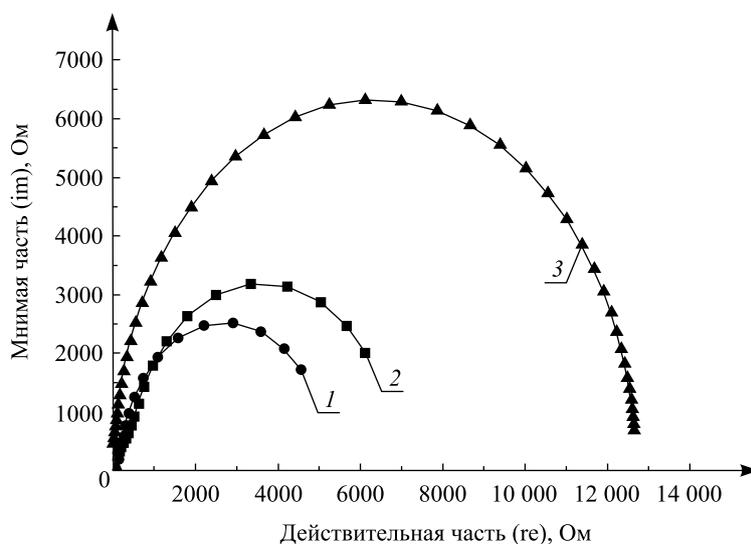


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для никеля до (1) и после (2, 3) сонохимического модифицирования продуктами поликонденсации полимолибденовой кислоты, осажденными в отсутствие (2) и в присутствии (3) БТА. Электролит – раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Fig. 4. Nyquist plots for (1) bare nickel and nickel modified by the molybdic acid polycondensation products containing no BTA (2); containing BTA (3).  $0.5 \text{ mol/L}$  solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was used as an electrolyte

Обратимые окислительно-восстановительные превращения в иммобилизованной оксидной пленке позволяют последней выполнять роль специфического редокс-буфера, что является одним из ключевых факторов, обеспечивающих защиту никеля от коррозии. Кроме того, к причинам снижения скорости коррозии никеля относится ингибирующий эффект молибдат-ионов [6; 7], которые могут быть окклюдированы в поверхностном слое либо могут выделяться в результате его подтравливания.

Ранее было показано, что сонохимически иммобилизованные слои гидратированного оксида молибдена способны обеспечить существенное повышение износостойкости поверхности никеля прежде всего за счет придания им антифрикционных свойств при осаждении триоксида молибдена в количестве, достаточном для образования на поверхности микрокристаллов слоистого гексагонального  $\text{MoO}_3$  [3]. Выполненные микротрибологические измерения показали (табл. 2), что использованные в рамках настоящей работы тонкие пленки  $\text{MoO}_3$ , способные обеспечить эффективную защиту никелевой подложки от коррозии, придают поверхности никеля выражено фрикционные свойства (коэффициент трения модифицированной поверхности увеличивается в два раза). В то же время их высокая адгезия к металлу подложки и механическая прочность обеспечивают повышение износостойкости поверхности в четыре-пять раз.

Таблица 2

Значения коэффициента трения для поверхности немодифицированного и модифицированного никеля

Table 2

Friction coefficient for the modified and non-modified nickel surface

Образец	Коэффициент трения
Поверхность никеля	1,04
Поверхность никеля, модифицированная $\text{MoO}_3$	1,91
Поверхность никеля, модифицированная $\text{MoO}_3$ : БТА	7,44

Допирование оксидно-гидроксидного слоя путем окклюдирования БТА приводит к повышению износостойкости поверхности никеля (рис. 5).

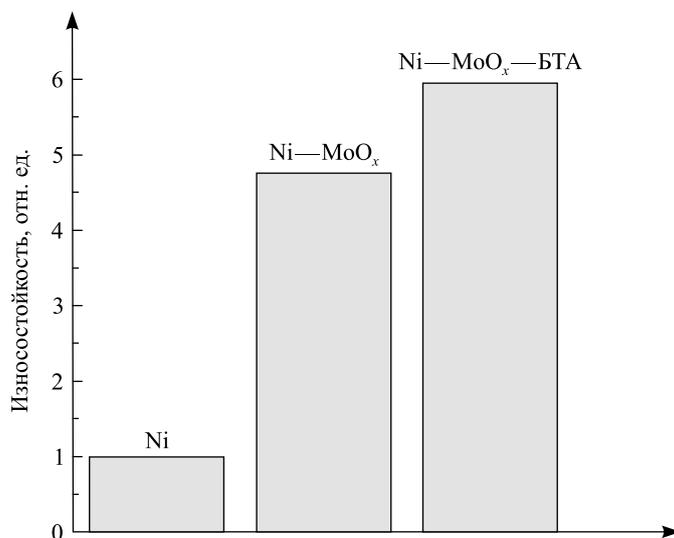


Рис. 5. Износостойкость поверхности никеля до модифицирования и после модифицирования пленкой гидратированного триоксида молибдена (как индивидуального, так и содержащего БТА)

Fig. 5. Wear resistance of nickel surface before and after modification by deposition of hydrated molybdenum oxide with and without BTA

Трибологические измерения свидетельствуют о том, что окклюдирование БТА обуславливает повышение коэффициента трения (последнее является следствием увеличения микрошероховатости поверхности: при переходе от пленки  $\text{MoO}_3$  к пленке  $\text{MoO}_3$  : БТА среднеквадратичное отклонение профиля поверхности увеличивается от 298 до 433 нм (см. рис. 2). Это позволяет заключить, что наблюдающееся повышение износостойкости связано не с изменением трибологических свойств никелевой поверхности в результате ее модифицирования, а с подавлением трибокоррозии в присутствии БТА. В пользу этого свидетельствуют и результаты электронно-микроскопического исследования: как видно из рис. 6, в случае индивидуального никеля в процессе трибологических испытаний наблюдается полное разрушение исходного микрорельефа поверхности с формированием как протяженных механических дефектов, так и скоплений оксидных продуктов трибокоррозии, в то время как в случае поверхности никеля, модифицированной пленкой  $\text{MoO}_3$  : БТА, даже после трех часов трибологических испытаний имеются участки, сохраняющие исходную микрогеометрию.

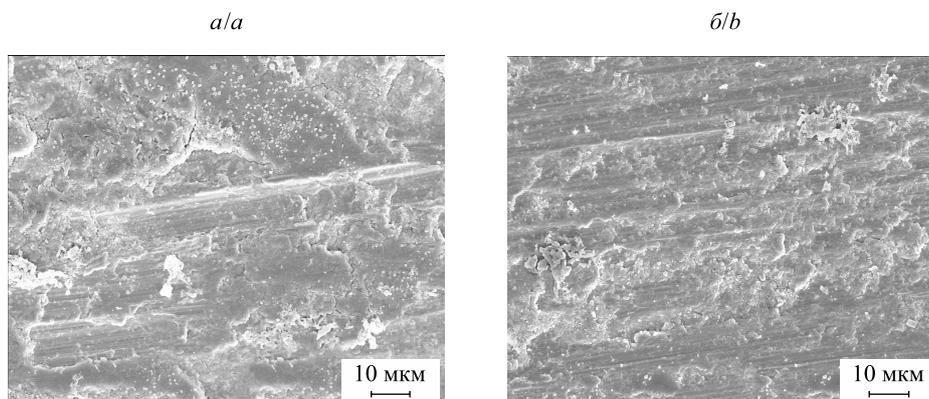


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения немодифицированной поверхности никеля (а) и поверхности никеля, модифицированной за счет осаждения  $\text{MoO}_3$  : БТА (б) после трибологических испытаний

Fig. 6. SEM images of (a) non-modified nickel surface and (b) nickel surface modified by deposition of  $\text{MoO}_3$  : BTA. Images are obtained after tribological test

## Заключение

Выполненное исследование свидетельствует о том, что тонкие оксидно-гидроксидные пленки, полученные за счет сонохимической иммобилизации на поверхности никеля продуктов поликонденсации молибденовой кислоты, способны формировать устойчивые к механическому износу защитно-коррозионные покрытия и выступать в качестве депо для окклюдированных ингибиторов коррозии.

## Библиографические ссылки

1. Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Chichester, 2000.
2. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // *Molybd.: Charact., Production Applications*. New York, 2012. P. 147–179.
3. Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Сонохимическое модифицирование поверхности никеля молибденовой кислотой и продуктами ее поликонденсации // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59. С. 81–85.
4. Modern electroplating / ed. by F. A. Lowenheim. New York, 1974. P. 287–341.
5. Методические указания на фотометрическое определение молибдена и его соединений. № 1617-77. Введ. 18.04.77 / М-во здравоохранения СССР. М., 1981.
6. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition : a review // *Polyhedron*. 1986. Vol. 5. P. 551–559.
7. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 50. P. 957–966.

## References

1. Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Chichester, 2000.
2. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. *Molybd.: Charact., Production Applications*. New York, 2012. P. 147–179.
3. Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sviridov D. V. [Sonochemical modification of the nickel surface by the molybdic acid and products of its polycondensation]. *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2015. Vol. 59. P. 81–85 (in Russ.).
4. Lowenheim F. A. (ed.). Modern electroplating. New York, 1974. P. 287–341.
5. [Methodical instructions for the photometric determination of molybdenum and its compounds. No. 1617-77. Put into use 18.04.77. Minist. of Health of the USSR. Moscow, 1981 (in Russ.).
6. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition : a review. *Polyhedron*. 1986. Vol. 5. P. 551–559.
7. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution. *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 50. P. 957–966.

Статья поступила в редколлегию 27.03.2017.  
Received by editorial board 27.03.2017.