

Н.Ю. Брежнева,
(БГУ, г. Минск);
С.А. Уласевич, Е.В. Скорб
(Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург)

ОСОБЕННОСТИ СОНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Энергия, высвобождаемая при коллапсе кавитационных пузырей, в водных растворах может быть частично задействована в процессах окисления металлической поверхности, поскольку образующиеся в ходе сонолиза воды гидроксильные радикалы, пероксид водорода являются сильными окислителями. В ходе сонохимической модификации поверхности титана в щелочном растворе происходит развитие пористой структуры. Разрушение поверхностной пассивирующей оксидной пленки связано, преимущественно с механическим воздействием ультразвука [1], и сопровождается протеканием окислительно-восстановительных реакций на поверхности металла, формированием пористой пленки на основе диоксида титана.

В первые 1–2 мин ультразвуковой обработки наблюдается начальная стадия травления поверхности микрочастиц, с образованием небольшого количество игольчатых структур $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ [2]. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частиц в процессе обработки в щелочном растворе, представлены на рисунке 1, а. При дальнейшем воздействии ультразвука (УЗ) на суспензию происходит отщепление слоев микрочастиц, как видно на СЭМ микрофотографии на рисунке 1, б, что может быть обусловлено движением дислокаций в твердом теле. В связи с этим в результате сонохимической обработки частиц в растворах щелочей наблюдается сочетание химического действия окислительной среды и физических эффектов кавитации [3]. Также оказывается влияние на размер кристаллитов титана, как было описано выше, с формированием новых фаз, которые могут обладать уникальными свойствами из-за высоких энергий при обработке поверхности в процессе их синтеза.

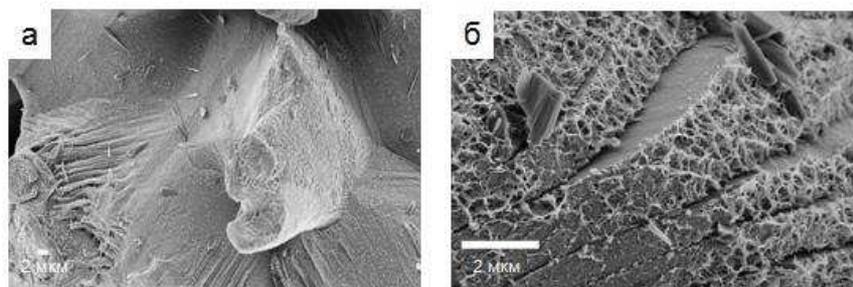


Рисунок 1. Поверхность микрочастиц титана, полученных в результате а) 2 мин УЗ обработки, б) 5 мин УЗ обработки в 5 М NaOH

При дальнейшей ультразвуковой обработке наблюдается удаление с поверхности формируемых на ранних этапах игольчатых структур $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, что видно из СЭМ-снимков, представленных на рисунке 2, а, а также частичное удаление формирующегося пористого, частично окисленного слоя.

В ходе эксперимента, в котором проводилось нагревание суспензии микрочастиц титана в щелочном растворе на водяной бане ($T=80^\circ\text{C}$), было установлено, что при одинаковом времени воздействия окислительной среды (20 мин), в отсутствие ультразвуковой обработки, а, следовательно, механического воздействия на частицы, удлиненные игольчатые структуры $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ свободно росли и покрывали большую часть поверхности, как видно на рисунке 2, б. Обладая плохой адгезией к поверхности, данные образования десорбировались в результате коллапсов кавитационных пузырей на поверхности и интенсивных микропотоков вблизи поверхности.

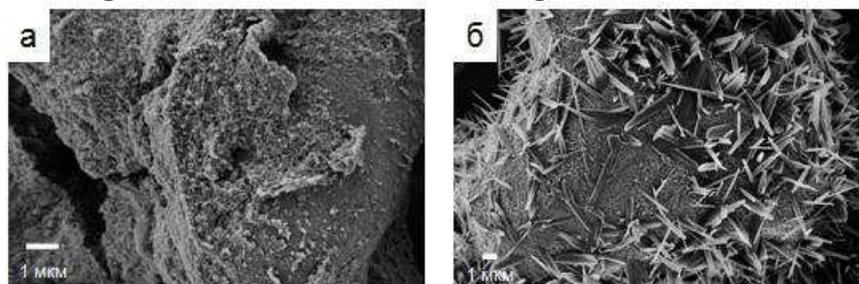


Рисунок 2. Поверхность микрочастиц титана, полученных в результате а) 2 мин УЗ обработки, б) 5 мин УЗ обработки в 5 М NaOH

Для изучения фотоэлектрохимических свойств пористых слоев дополнительно провели обработку титановых пластин в растворах щелочей с различными катионами: LiOH, NaOH, KOH.

В результате обработки титана в растворе гидроксида лития не наблюдалось формирования пористой структуры, как видно из СЭМ, показанном на рисунке 3, б, в отличие от образцов, полученных в гидроксиде натрия и калия, представленных на СЭМ на рисунках 3, в, г. Тем не менее, все полученные покрытия характеризуются высокой

гидрофильностью по сравнению с немодифицированным титаном (рисунок 3, а), что может быть связано с адсорбцией большого числа гидроксильных групп на поверхности модифицированного титана.

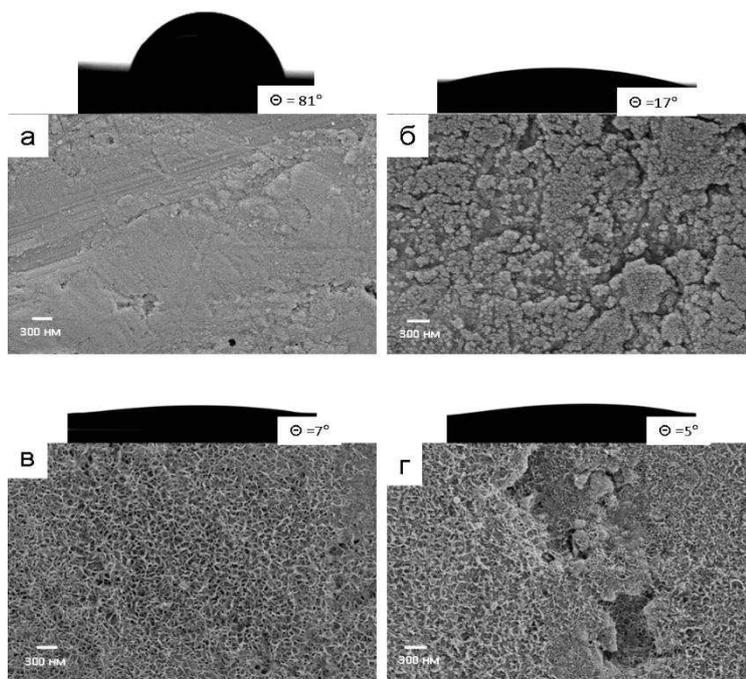


Рисунок 3. СЭМ-изображения образцов а) немодифицированного титана, б-г) покрытий, полученных в результате УЗ обработки в: б) LiOH, в) NaOH, г) KOH. Вставки – значения контактного угла на различных поверхностях

При одновременном УФ облучении и поляризации образцов при потенциалах свыше $-0,6$ В наблюдается генерация фототока. По данным фотополяризационных кривых, в случае образцов титана, полученных сонохимической обработкой в растворах гидроксида калия наблюдается увеличение фототока примерно в 1,5 раза по сравнению с образцами, полученными УЗ обработкой в растворе гидроксида натрия и лития, что видно из графика, представленного на рисунке 4 .

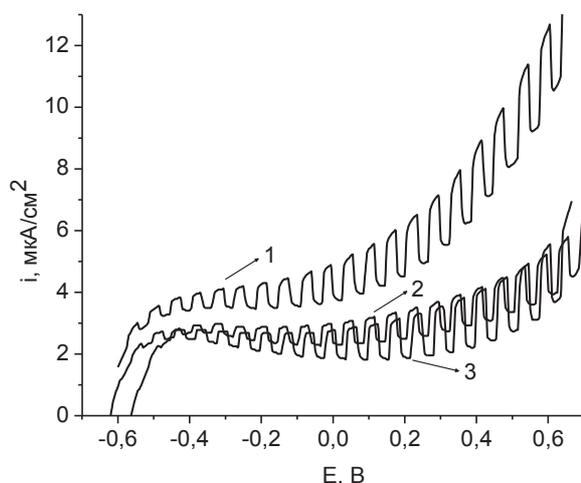


Рисунок 4. Фотополяризационные кривые образцов титана, полученных УЗ обработкой в растворе КОН (1), LiOH (2), NaOH (3) в течение 15 минут

Полученные зависимости можно объяснить следующим образом: сила оснований в ряду LiOH-NaOH-KOH увеличивается, в связи с чем в случае обработки титана в щелочных растворах большей силы (гидроксиды натрия и калия) формируется большее количество фотоактивного слоя, чем в случае обработки в растворе гидроксида лития. Данная тенденция также подтверждена рисунком 3, где на СЭМ-изображениях продемонстрирована морфология поверхности сонохимически обработанного титана, а также показаны величины контактного угла. Сонохимическая обработка титана позволяет получать супергидрофильные структуры.

Данные структуры, полученные сонохимической обработкой в щелочных растворах, могут находить применение в качестве материалов биомедицинского назначения, основы для проектирования «лабораторий-на-чипе», микродозаторных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suslick, K. S. Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks / K. S. Suslick // *Faraday Discuss.* - 2014. - Vol. 170 - P. 411-422.
2. Wu, S. A biomimetic hierarchical scaffold: natural growth of nanotitanates on three-dimensional microporous Ti-based metals / S. Wu [et al.] // *Nanolett.* - 2008. - Vol. 8, № 11. - P. 3803-3808.
3. Bremond, N. Cavitation on surfaces / N. Bremond [et al.] // *J Phys Condens Matter.* - 2005. - Vol. 17. - № 45. - P. S3603-S3608