

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФУЛЛЕРЕН C₆₀

Целуйкин В.Н.*, Толстова И.В., Неверная О.Г., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф.

Саратовский государственный технический университет
Энгельсский технологический институт
413100 Россия, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17
*Факс: (824511) 54-95-84 E-mail: fox@techn.renet.ru

Введение

Одним из перспективных направлений гальванотехники является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Они представляют собой композицию на основе металла, в объеме которого могут находиться дисперсные частицы различного размера и видов. Физико-химические свойства КЭП в значительной степени определяются природой дисперсных частиц. Интерес в этом отношении представляют фуллерены, которые обладают хорошими антифрикционными свойствами. Целью настоящей работы было получения КЭП на основе никеля с фуллереном C₆₀ в качестве дисперсной фазы и изучение их свойств.

Результаты и их обсуждение

Композиционные покрытия осаждают из электролитов-суспензий, поэтому первоначально был разработан способ получения устойчивой дисперсии C₆₀ в воде, не содержащей неполярных растворителей. Тoluольный раствор фуллерена (1 мг/мл) медленно прикапывали к смеси вода-ацетон (1:3), содержащей стабилизатор – додецилсульфат натрия. Полученный раствор перегоняли под атмосферным давлением с интенсивным перемешиванием. В процессе перегонки сначала отделяется ацетон. Толуол и вода образуют азеотропную смесь и отгоняются второй фракцией, не разделяясь. Постепенно в процессе отгонки азеотропа фуллерен диспергируется в воде. Были получены коллоидные дисперсии с содержанием C₆₀ до 0,50 г/л. Средний размер частиц, рассчитанный по методу спектра мутности, составляет 24 нм. Суспензию C₆₀ приливали к электролиту никелирования, чтобы получить раствор со следующей концентрацией компонентов, г/л: NiSO₄·7H₂O 220; NiCl₂·6H₂O 40; CH₃COOK 30; C₆₀ 0,05 (электролит "Ирина"). Электроосаждение КЭП никель – фуллерен C₆₀ проводили на стальную подложку при комнатной температуре с постоянным перемешиванием электролита. Для достижения в покрытии более высокого содержания частиц дисперсной фазы

катод располагали под углом 45° к аноду. Чистый никель осаждали из электролита приведенного состава без добавки C₆₀.

Электроосаждение КЭП никель – фуллерен C₆₀ было изучено потенциостатическим методом при потенциалах от – 0,60 до – 1,0 В. При осаждении КЭП никель – C₆₀ токи возрастают по сравнению с чистым никелем, что указывает на возрастание скорости процесса. Следовательно, фуллерен принимает участие в электрохимической реакции. Можно предположить, что C₆₀, являясь акцептором электронов, в растворе электролита при пропускании тока будет сорбировать на поверхности положительно заряженные ионы никеля, которые будут способствовать продвижению дисперсных частиц к катоду и встраиванию их в кристаллическую решетку осадка.

Введение в электролит частиц фуллерена облегчает процесс осаждения при потенциалах E = – 0,6 ÷ – 0,95 В: КЭП выделяется при менее отрицательных потенциалах, чем чистое никелевое покрытие. Из наклона зависимостей lg i₀ – E были определены коэффициенты переноса α, характеризующие долю энергии двойного электрического слоя, которая расходуется на протекание прямого электродного процесса. Значения α уменьшаются при переходе от никелевого покрытия к КЭП никель – фуллерен C₆₀ (табл. 1). Это свидетельствует о том, что дисперсные частицы C₆₀ облегчают процесс осаждения покрытия.

Таблица 1.

Значения коэффициентов α и b при осаждении никеля и КЭП никель – C₆₀

Покрывтие	b	α
Ni	0,13	0,22
КЭП Ni – C ₆₀	0,21	0,14

Электроосаждение КЭП никель – C₆₀ изучалось также в гальваностатическом режиме при плотностях тока i_k = 1 – 12 А/дм². По результатам гальваностатических измерений были рассчитаны значения поляризационной емкости

двойного электрического слоя. Значения емкости при осаждении КЭП никель – C_{60} снижаются в 2 – 2,5 раза по сравнению с чистым никелем. Это служит подтверждением того, что вхождение крупных дисперсных частиц фуллерена в двойной электрический слой увеличивает его размеры.

Структура КЭП никель – фуллерен C_{60} неравномерная с микровыступами, которые, вероятно, образуются при заращивании никелем дисперсных частиц фуллерена. В случае более тонкого осадка размер микровыступов значительно меньше, т.е. очевидно, что дисперсные частицы фуллерена, которые встраиваются в осадок, служат центрами кристаллизации и определяют механизм и кинетику дальнейшего роста покрытия. Включение агрегатов фуллерена в покрытие приводит к деформированию и сжатию кристаллов, однако, с ростом толщины осадка не происходит его разрыхления и ухудшения адгезии к подложке. Анализ полученных покрытий методом вторично-ионной масс-спектрометрии показал наличие углерода и связей С-Н. Возможно, это связано с тем, что частицы фуллерена при включении в покрытие присоединяют водород, выделяющийся на катоде.

Таблица 2.

Коэффициенты трения скольжения гальванопокрытий на основе никеля

Материал покрытия	Плотность тока i_k , А/дм ²				
	6	7	8	9	10
Ni	0,54	0,48	0,47	0,44	0,38
КЭП Ni – C_{60}	0,24	0,22	0,21	0,19	0,16

Структура осадка должна сказываться на его свойствах и приводить к изменению физико-химических и механических характеристик покрытия. Одной из наиболее важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения. В настоящей работе измеряли коэффициенты трения скольжения никелевых покрытий и КЭП никель – фуллерен C_{60} . В качестве контртела использовалась сталь. Масса стального образца была одинакова во всех опытах. В случае КЭП никель – C_{60} коэффициент трения уменьшился более чем вдвое (табл. 2). Это

можно объяснить тем, что фуллерены при электроосаждении частично остаются на поверхности металла и выполняют функцию сухой смазки. Высокие значения коэффициента трения связаны с тем, что эксперимент проводился в условиях сухого трения, при наличии смазки коэффициенты трения должны существенно снизиться. Поскольку фуллерен, являясь химически активным, будет вступать во взаимодействие с молекулами смазки, и образовывать полимеры трения, связанные с поверхностью металла.

Из физико-химических свойств гальванопокрытий существенный практический интерес представляет коррозионная устойчивость. Дисперсные частицы фуллерена слегка повышают потенциал свободной коррозии изученных покрытий. Следует отметить, что свойства композиционных покрытий в значительной мере обусловлены свойствами металлической основы. Поэтому потенциалы начала пассивации никелевого покрытия и КЭП никель – фуллерен C_{60} близки. Характерной особенностью КЭП Ni – C_{60} является существенное увеличение пассивной области. Т.о. следует ожидать, что стойкость к коррозии КЭП никель – C_{60} будет выше, чем у чистых никелевых покрытий.

Выводы

1. Впервые получена коллоидная дисперсия фуллерена C_{60} в воде без примесей органических растворителей со средним размером частиц 24 нм.
2. Установлено, что при введении в электролит никелирования дисперсных частиц фуллерена C_{60} скорость процесса возрастает. Экспериментальные данные позволяют предположить, что включение частиц фуллерена C_{60} в покрытие происходит не только под действием гравитационных сил, но и вследствие их участия в электрохимической реакции.
3. Выявлено, что в случае КЭП никель – C_{60} коэффициент трения уменьшается более, чем вдвое по сравнению с чистым никелевым покрытием. Показано, что пассивная область для данного покрытия значительно шире, чем в случае электроосажденного никеля.