

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ФУЛЛЕРИТ-МОНОКРИСТАЛЛ МЕДИ

Бажин А.И., Троцан А.Н., Чертопалов С.В., Ступак В.А., Вишняков А.В.

Донецкий национальный университет,
ул. Университетская, 24, Донецк, 83055, Украина

Введение

По проблеме формирования поверхностной морфологии, структуры, физических и физико-химических свойств фуллеритовых пленок, их трансформации при облучении в зависимости от энергии, дозы и типа бомбардирующих ионов к настоящему времени опубликовано значительное число теоретических и экспериментальных работ [1-2 и др.]. Изучение же защитных свойств фуллеритовых пленок находится в стадии накопления экспериментального материала. В [3] показано, что на меди в присутствии C_{60} при трении формируются защитные пленки. В [4] приведены экспериментальные данные об электрохимическом поведении фуллеритовых пленок, полученных разными способами, в углеродсодержащих растворителях, и обобщенная схема присоединения электронов к молекуле в процессе восстановления фуллерена в присутствии разных катионов.

В настоящей работе представлены данные о защитном действии фуллеритовых покрытий на меди в модельной коррозионной среде - водном растворе хлорида натрия в зависимости от ориентации подложки-монокристалла меди, а также о его изменении при облучении покрытий ионами аргона невысоких энергий.

Результаты и обсуждения

Фуллеритовые пленки получали термическим испарением при 460°C смеси фуллеритов, содержащей 84% - C_{60} и 14% - C_{70} (фуллериты синтезированы в ИПМ НАНУ) в установке ВУП-5М при давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Торр на нагретые до 160°C монокристаллы меди. Монокристаллы выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера из меди ОСЧ II-4 с содержанием основного компонента 99,996%. Ориентировку выращенных монокристаллов определяли рентгенографически, после чего разрезали с помощью кислотной пилы таблетки толщиной $0,007 \dots 0,008$ мм по кристаллографическим плоскостям (100), (110), (111).

Для облучения композиты фуллерит-медь помещали в вакуумную камеру. Пучок ускоренных ионов направляли под углом 45° к поверхности композита. Энергия ионов составляла 3-4 кэВ, доза облучения 10^{18} - 10^{19} ион $\cdot\text{м}^{-2}$.

Рентгенографические исследования композитов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4М в медном излучении.

Электрохимическое поведение композитов фуллерит/монокристалл меди в 3%-ном водном растворе хлорида натрия изучали потенциодинамическим методом с помощью потенциостата П5827-М. Композит помещали в электрохимическую ячейку с неразделенным электродным пространством. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод, а вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Поверхность композита, кроме рабочей части площадью 20 мм^2 , покрывали изолирующим лаком. Стационарный потенциал измеряли через 2 часа после помещения образца в электрохимическую ячейку. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали, изменяя потенциал поляризации ступенями по 20 мВ с выдержкой на каждой ступени по 2 минуты.

Установлена зависимость электрохимического поведения фуллеритовых покрытий от ориентации подложки (рис. 1-3). Для исходных монокристаллов наблюдается следующая анизотропия термодинамической неустойчивости, оцененной по величине стационарного потенциала: $(110) < (111) < (100)$, а скорость коррозии, оцененная по величине тока коррозии, нарастает в ряду $(110) < (100) < (111)$. Фуллеритовые покрытия на монокристаллах меди обладают защитными свойствами, о чем свидетельствует существенное облагораживание стационарного потенциала, который, например, для подложки (100) смещается в положительную сторону более, чем на 200 мВ, и уменьшение тока коррозии почти в 4 раза. Облучение ионами аргона этих покрытий приводит к значительному разблагораживанию стационарного потенциала и увеличению скорости коррозии композитов.

Причем, наибольшую чувствительность к облучению проявляют композиты $C_{60}/\text{Cu}(100)$, для которых стационарный потенциал смещается с -175 мВ до -910 мВ, а ток коррозии увеличивается почти на порядок величины.

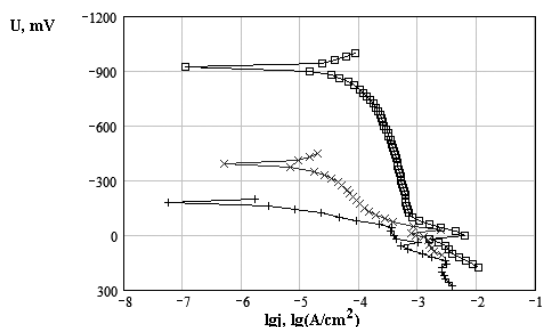


Рис.1. Поляризационные кривые для монокристалла Cu(100) (x), композита C₆₀/Cu(100) до (+) и после (-) облучения ионами Ag⁺.

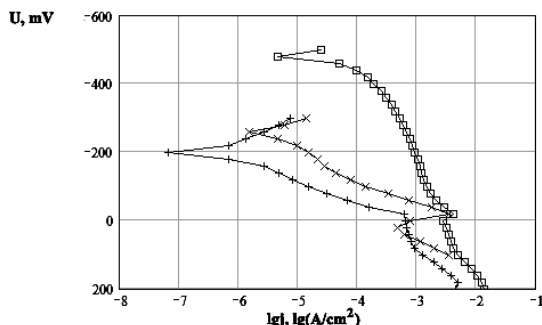


Рис.2. Поляризационные кривые для монокристалла Cu(110) (x), композита C₆₀/Cu(110) до (+) и после (-) облучения ионами Ag⁺.

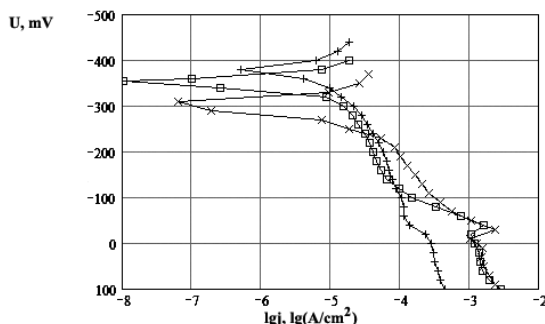


Рис.3. Поляризационные кривые для монокристалла Cu(111) (x), композита C₆₀/Cu(111) до (+) и после (-) облучения ионами Ag⁺.

Наименьшее ухудшение антикоррозионных свойств наблюдается для композитов C₆₀/Cu(111), для которых разблагораживание потенциала не превышает 50 мВ, а снижение тока коррозии незначительно (30%).

Анализ полученных экспериментальных данных показал наличие анизотропии электрохимического поведения фуллеритовых покрытий $U_{cm}^{100} > U_{cm}^{110} > U_{cm}^{111}$; $j^{100} < j^{110} < j^{111}$. После облучения ионами аргона сохраняется анизотропия стационарного потенциала: $U_{cm}^{111} > U_{cm}^{110} > U_{cm}^{100}$; и практически исчезает для

тока коррозии; в пределах погрешности ток коррозии одинаков и составляет $2,2 \cdot 10^{-5}$ А/см².

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на поверхности монокристаллов меди при использованной технологии осаждения фуллеритов формируются поликристаллические фуллеритовые пленки, для которых характерна фазовая и полиморфная гетерогенность. Фазовая гетерогенность проявляется в наличии фуллеритов C₆₀ и C₇₀ с преобладанием C₆₀, а полиморфная – в сосуществовании гранцентрированной кубической и гексагональной модификаций. Судя по интенсивности дифракционных максимумов, для ориентаций подложки (110) и (111) преобладающей является гексагональная модификация. При облучении ионами аргона происходит разупорядочение структуры C₆₀, проявляющееся в образовании дислокационных петель внедрения, повышении количества дефектов упаковки и вакансий.

Наблюдается расщепление рентгеновских максимумов кубической модификации C₆₀ и C₇₀ в фуллеритовых покрытиях на Cu(110) и Cu(111), что может означать начало перехода структуры к более низкой симметрии.

Выводы

Таким образом, защитные свойства пленок коррелируют с гетерогенностью и дефектностью пленок: чем меньше гетерогенность и дефектность, тем выше защитные свойства фуллеритовых пленок.

Литература

1. Елецкий А.В., Смирнов В.М.. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165. №9. с.977.
2. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э. и др. Особенности распыления фуллереновых пленок C₆₀ при бомбардировке ионами и атомами аргона с энергией 0.1-1 кэВ // ЖТФ. 2000. Т.70. вып. 6. с.98.
3. Гинзбург Б.М., Киреев О.Ф., Байдакова М.В, Соловьев В.А. Образование защитной пленки на поверхности трения меди в присутствии фуллерена C₆₀ // ЖТФ.- 1999.-Т.69, вып.11.-с.113-116.
4. Chlistunoff J., Cliffler D., Bard A.J. Electrochemistry of fullerene films // Thin Solid Films. – 1995. – V.257. p.166-184.