

УДК 669.017

В.М. Козлов, В.П. Хлынцев, С.Я. Кленина

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДИ С ЧАСТИЦАМИ ФУЛЛЕРИТА

Введение

В промышленной гальванотехнике используется технология осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП), представляющих собой осажденный на катоде слой металла, в объеме которого находятся твердые дисперсные частицы. Понятно, что необходимым условием образования КЭП является присутствие частиц в растворе электролита, из которого происходит электроосаждение металла. Физико-механические и химические свойства КЭП в значительной степени определяются природой частиц, а также их средним размером и объемной концентрацией в покрытии.

В связи с открытием новой аллотропной формы углерода – фуллеренов и соответственно возможностью получения кристаллов нового типа – фуллеритов, обладающих уникальными физико-механическими и химическими свойствами, представляют интерес исследования, направленные на разработку технологии электроосаждения композиционных металл-фуллеритовых покрытий.

Состояние проблемы

Большой научный и практический интерес представляет электроосаждение КЭП из водных электролитов, как наиболее простых и дешевых. Уже в первых работах, посвященных данной проблеме, была показана возможность получения композиционных электролитических покрытий на основе никеля с частицами фуллерита C_{60} [1,2]. При этом использовалась обычная технология приготовления электролита-суспензии, когда в водный сернокислый электролит никелирования добавлялся порошок фуллерита, полученный путем сублимации и подвергнутый длительному хранению.

В работе [1] с целью равномерного распределения частиц C_{60} в электролитической ванне осаждение КЭП проводилось в условиях обычного механического перемешивания магнитной мешалкой. В работах же [2-4] процесс смешивания электролита с порошком

фуллерита и электроосаждение осуществлялись с использованием ультразвукового вибратора, что, безусловно, должно было сказаться на создании более благоприятных условий для равномерного включения частиц фуллерита в электролитическое покрытие.

В результате проведенных исследований было установлено, что, варьируя катодной плотностью тока, можно изменять в достаточно широком диапазоне такие физико-механические свойства КЭП, как микротвердость, износостойкость и удельное электросопротивление.

Следует отметить один важный момент, на который не обращалось внимания при исследовании электроосаждения КЭП из водных электролитов, содержащих готовый порошок фуллерита C_{60} , полученный путем сублимации и подвергнутый длительному хранению. Дело в том, что поверхностные слои кристаллических частиц порошка C_{60} в результате воздействия света должны быть полимеризованы [5], в то время как внутренний объем частиц фуллерита будет находиться в кристаллическом состоянии с типичной для фуллерита ГЦК решеткой. По этой причине поверхностные слои частиц фуллерита являются нетокопроводящими, и как следствие этого, зарастание таких частиц в процессе электрокристаллизации металла не может быть компактным [6]. Этот фактор способствует понижению уровня некоторых свойств получаемых композиционных электролитических покрытий (в частности, прочностных и коррозионных).

Кроме того, использование готового порошка фуллерита, частицы которого достаточно крупные, не позволяет получать КЭП с мелкодисперсными частицами фуллерита, средний размер которых был бы менее 1 мкм. В то же время известно, что наиболее эффективное влияние на физико-механические и химические свойства композиционных электролитических покрытий оказывают твердые частицы именно с субмикронным размером.

Авторами работы [7] с целью получения КЭП, содержащих мелкодисперсные частицы C_{60} порядка нескольких сотен ангстрем, была разработана методика, согласно которой порошок фуллерита растворялся в толуоле и смешивался со смесью вода-ацетон, содержащей специальный стабилизатор, после чего полученный раствор перегонялся, в результате чего образовывалась суспензия C_{60} , которая приливалась к водному электролиту никелирования. Однако

предложенный метод электроосаждения КЭП имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является его сложность.

Постановка задачи

Цель настоящей работы - разработка технологии электроосаждения композиционных покрытий на основе меди из водного электролита, содержащего «свежие» дисперсные частицы фуллерита C_{60} , поверхность которых не подвергнута полимеризации (т. е. остается в кристаллическом состоянии), а значит, является токопроводящей.

Методика электроосаждения КЭП

Для решения поставленной задачи нами была разработана специальная электролитическая ячейка, позволяющая проводить электроосаждение КЭП при участии «свежих» частиц фуллерита C_{60} (рис.1).

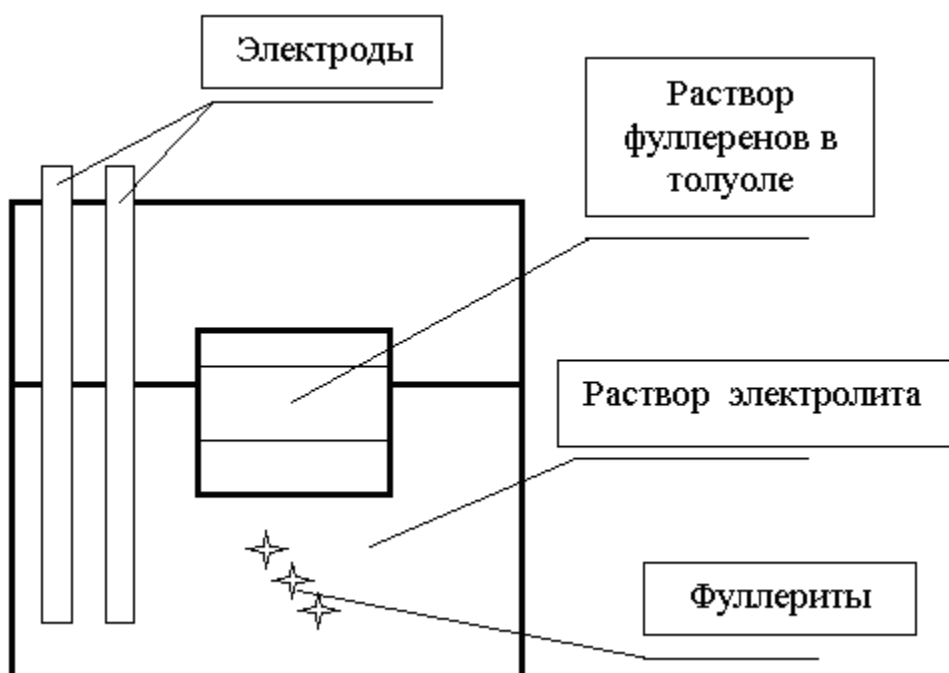


Рисунок 1 - Схема электролитической ячейки для электроосаждения КЭП, содержащих «свежие» частицы фуллерита C_{60}

Особенностью этой ячейки является то, что она состоит из двух емкостей: первая емкость, в которой находятся электроды, опущенные в водный раствор электролита меднения; вторая емкость (без дна), содержащая раствор фуллеренов C_{60} в ароматическом углеводородном растворителе (например, в толуоле или бензоле), опущена в первую емкость.

Для получения «свежих» частиц фуллерита используется метод высаливания [8], который осуществлялся следующим образом. В толуольный раствор фуллеренов добавлялось вещество – высаливатель, которое не растворяет фуллерены, но само растворимо в толуоле лучше, чем фуллерен (в качестве высаливателя нами использовался этанол). После указанной процедуры происходит процесс высаливания, в результате которого образуются «свежие» дисперсные частицы фуллерита. Эти частицы под действием сил гравитации и броуновского движения постепенно переходят в водный раствор электролита и при непрерывном механическом перемешивании поступают на катод. Когда включается электрический ток и начинается процесс электроосаждения меди, незаполимеризованные частицы фуллерита будут заращиваться растущим медным осадком.

Рис.2 дает представление в разнице заращивания токопроводящих и нетокопроводящих частиц. В случае нетокопроводящих частиц (рис.2а) заращивание происходит путем «замуровывания» частиц растущими кристаллитами (зернами) электроосаждаемого металла. В этом случае велика вероятность того, что на границе металл-частица будут оставаться микропустоты, что увеличивает пористость КЭП, а это может существенно снижать уровень физико-механических и коррозионных свойств покрытий.

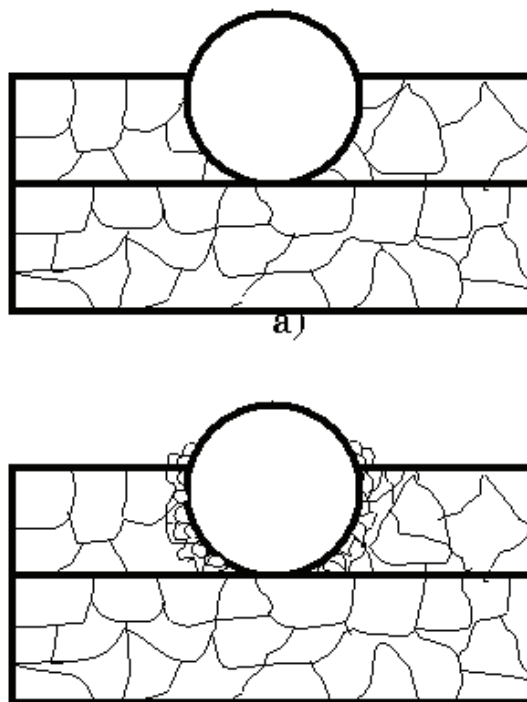


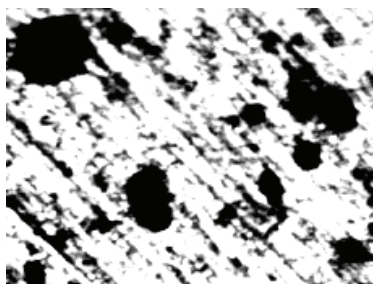
Рисунок 2 – Модель заращивания диэлектрической (а) и электропроводной (б) частицы при электроосаждении металла.

В случае же токопроводящих «свежих» частиц фуллерита (рис.2б) заращивание происходит путем образования трехмерных зародышей электроосаждаемого металла на поверхности частиц, что способствует формированию компактной металлической зоны вокруг частицы.

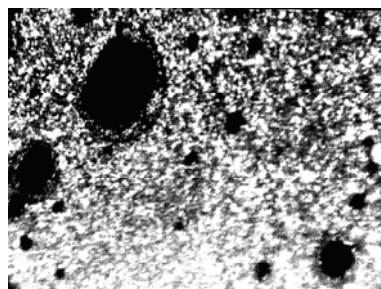
Результаты исследований

В результате проведенных исследований было установлено, что выше указанным способом можно получать качественные КЭП меди разной толщины от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. Оказалось, что частицы фуллерита C_{60} включаются в электролитическое медное покрытие уже на самых ранних стадиях электрокристаллизации меди (рис.3а).

Рис.3б иллюстрирует внешнюю поверхность композиционного покрытия меди. Хорошо видны частицы фуллерита, которые включились в покрытие в процессе его роста “в толщину”. Для таких частиц характерно обрамление тонкой зоной мелкокристаллической меди. Это, по-видимому, связано с тем, что поверхность “свежих” частиц фуллерита не полимеризована, а значит, является токопроводящей, благодаря чему на поверхности частиц легко проходит процесс электролитической нуклеации меди (по-видимому, образуются трехмерные зародыши Cu), что способствует полному заращиванию частиц C_{60} растущим осадком и, в конечном итоге, формированию компактного композиционного покрытия.



(а)



(б)

Рисунок 3 – Внутренняя (а) и внешняя (б) поверхность композиционного электролитического покрытия меди. Толщина покрытия 20 мкм.
Увеличение $\times 1000$.

Рентгенографический фазовый анализ показал, что дифрактограмма от полученных КЭП, кроме пиков линий меди, содержала пики дифракционных линий фуллерита, часть из которых

соответствовала ГЦК кристаллической структуре, а другая часть соответствовала ГПУ структуре.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при исследованных режимах электроосаждения композиционных осадков меди кристаллическая решетка частиц фуллерита, включаемых в медные покрытия, представляет собой сочетание гранецентрированной кубической и плотноупакованной гексагональной. По-видимому, это связано с низкой энергией дефектов упаковки фуллеритов с ГЦК решеткой и возможностью образования значительного количества плоских дефектов, включая дефекты упаковки и двойниковые границы [10].

Выводы

Разработан новый способ осаждения композиционных электролитических покрытий медь-фуллерит из водных электролитов в особой двухсекционной ячейке. Особенностью полученных КЭП является то, что они содержат «свежие» частицы фуллерита, которые хорошо заращаются растущим электролитическим осадком.

Реализация данного способа осуществлена на комбинации двух процессов в одном технологическом цикле:

- процесса образования дисперсных частиц фуллерита в растворе фуллерита в углеводородном растворителе за счет реакции высаливания;
- процесса электроосаждения композиционного покрытия из водного раствора электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмыль А.А., Достанко А.П., Емельянов В.А., Шапчиц А.В., Шпилевский М.Э. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен, осажденных электрохимическим способом//Сборник научных трудов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры”. Минск. 2000. С. 83-89.
2. Шпилевский Э.М., Щур Д.В. Получение и изучение фуллеренсодержащих материалов//Материалы VII международной конференции “Водородное материаловедение и химия гидридов металлов”. Киев. 2001. С. 470-471.
3. Хмыль А.А., Сосновская Л.Б., Кушнер Л.К., Малюш М.М. Исследование процесса электрохимического соосаждения никеля с фуллеренами//Сборник тезисов докладов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: БГУ. 2002. С. 45-46.

4. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Емельянов В.А. Композиционные электрохимические покрытия на основе ультрадисперсных агрегатов углерода//Сборник тезисов докладов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: БГУ. 2002. С. 9-10.
5. Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мартыненко В.М., Петин В.И., Разумов В.Ф., Щур Д.В. Влияние ультразвукового облучения растворов C60 на кристаллическую структуру осажденного фуллерита//Материалы IX международной конференции “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”. Киев. 2005. С. 378-379.
6. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
7. Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Неверная О.Г., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Композиционные покрытия, содержащие фуллерен C60//Материалы IX международной конференции “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”. Киев. 2005. С. 522-523.
8. Щур Д.В., Дубовой А.Г., Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Добровольский В.Д., Пишук В.К., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Мелешкевич К.А., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д. Получение высокодисперсных порошков фуллеритов методом высаливания//Материалы VII международной конференции “Водородное материаловедение и химия гидридов металлов”. Киев. 2001. С. 485-486.

Получено 20.03.2007 г.