

МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА МЕДЬЮ ДЛЯ ИХ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Г. Цесиулис*, Т. Маляр*, С. Асадаускас**

*Вильнюсский университет, химический факультет, кафедра физической химии,
Наугардуко, 24, г. Вильнюс, 03225, Литва, henrikas.cesiulis@chf.vu.lt

**Государственный научно-исследовательский институт
«Центр физических наук и технологий», Институт химии,
А. Гоштауто, 9, г. Вильнюс, 01108, Литва

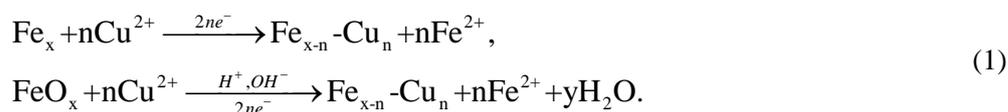
Введение

В последнее время все больше появляется работ, связанных с модификацией наночастиц металлов группы железа медью, золотом и другими металлами. Для того, чтобы избежать (или существенно уменьшить) взаимодействие между частицами, во многих случаях магнитные наночастицы необходимо включать в немагнитные матрицы. Например, в работах Е. Подлахи [1–2] говорится, что после инкапсулирования наночастиц кобальта в немагнитную оболочку Au, Pt, Ag, Zn, Cu суперпарамагнитный диапазон температур становится близким к комнатной температуре. Таким образом, магнитные Fe, Co, Ni наночастицы и их сплавы защищаются от окисления. В настоящее время разработан ряд общих методов получения наночастиц [3] и большинство этих методов можно применить и для получения магнитных наночастиц. Во многих случаях для получения и исследования магнитных наночастиц используются в качестве несущей фазы тетрагидрофуран [1], вода [4], поливинил [5], октиловый спирт и поливинилпирролидин [6], пиридин [7], октиловый эфир [8–9].

Однако упомянутые фазы не применимы к их дальнейшему тестированию и применению в трибологических системах, например в маслах, смазках и др. В одной из работ нами проведено предварительное исследование влияния добавки мезочастиц железа на трибологические свойства коммерчески доступного минерального масла в условиях высокой нагрузки (150 N) [10]. Мезочастицы железа были получены в фазе минерального масла путем восстановления FeSO₄ борогидридом натрия в присутствии поверхностно-активных веществ. Установлено, что суспензии минерального масла с мезочастицами Fe и поверхностно-активными веществами OS-20 или ENB 904 снизили износ трущихся поверхностей. Кроме того, исследования показали явное снижение коэффициента трения в присутствии частиц железа.

Однако использование магнитных наночастиц Fe, Co и Ni в различных областях, в том числе и трибосистемах, ограничено из-за их быстрого окисления. Таким образом, целью данного исследования является изучение инкапсулирования (модификации) частиц железа медью для их дальнейшего использования в трибосистемах. Как известно, присутствующая в трущейся паре медь образует специфический защитный металлический слой, который уменьшает трение и износ [11–12]. Этот эффект называется эффектом Гаркунова [13].

Одной из простейших реакций модифицирования металлов группы железа является химическая реакция трансметаллизации, также известная как цементация. Цементация уже использовалась для получения модифицированных Co-Cu или Co-Au наночастиц [2]. Медь способна в ходе реакции заменить как металлическое железо, так и его окислы по схеме:



Реакции этого типа по существу являются электрохимическими, уже давно известны и используются для утилизации меди из медных растворов с применением железных опилок или пыли (микрочастиц) [9, 14–15]. С целью использования реакции трансметаллизации частиц железа медью необходимо решить и осуществить контроль осаждаемого количества меди на частицы железа, чему и посвящено настоящее исследование.

Методика исследования

Изучение модифицирования поверхности железа слоями меди проводилось с использованием

следующих электрохимических методов: вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии. Исследования проводились с помощью потенциостата AUTOLAB 302 и программного обеспечения GPES в трехэлектродной электрохимической ячейке. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/сек. Рабочими электродами служили либо Fe (99,99%, Alfa Aesar), либо Cu (99,99% Alfa Aesar), площадь которых была 0,008 см² и 0,04 см² соответственно, а вспомогательным электродом – платиновый электрод. Потенциал измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором KCl. Для предотвращения попадания Cl⁻-ионов в исследуемую систему использовались два электролитических ключа, заполненные концентрированным раствором Na₂SO₄.

Перед каждым измерением электроды Fe и Cu механически очищались шлифовальной бумагой (шероховатость 2000–2500) и тщательно промывались дистиллированной водой.

Для приготовления растворов брали дистиллированную воду, чистота реагентов соответствовала квалификации «чда». pH растворов измерялась pH-метром PICCOLO (Германия) и регулировалась концентрированными H₂SO₄ или NaOH растворами.

Фоновым электролитом в электрохимических исследованиях служил электролит 0,5 М Na₂SO₄ (pH3). Трансметаллизация железа медью проводилась в сульфатном электролите: 0,5 М Na₂SO₄+0÷1,0 М CuSO₄, (pH3), модификация поверхности электрода Fe – также в сульфатном электролите, содержащем поверхностно-активные вещества (ПАВ): неионогенный препарат на основе оксиэтилированных высших жирных спиртов (концентрированный раствор) ОС-20, 10% дилаурат глицерина (GLY G2L), 10% блок-сополимер (ENB 904), 10% фосфолипид-лецитин (FAN 3EY).

Величина частиц измерялась методом динамического рассеяния света с помощью оборудования MALVERN. Для модифицирования вводились частицы железа, размер которых в сухом состоянии составлял 25 нм; производитель – Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA.

Результаты исследований и их обсуждение

Цементация поверхности железа проходит в соответствии с электрохимическим механизмом, в результате чего ионы меди восстанавливаются на поверхности Fe и одновременно происходит:

– реакция восстановления



– и сопряженная с ней реакция окисления



Таким образом, реакция (2) протекает по закономерностям катодных процессов, а (3) – по закономерностям анодных процессов. Скорость суммарной реакции (1) будет соответствовать равенству плотностей токов реакций (2) и (3) при установившемся значении стационарного потенциала.

Если же поверхность железа полностью покрывается медью, иными словами, станет недоступной для прохождения (3) реакции, то реакция цементации железа медью должна остановиться.

Как видно из рис. 1, электровосстановление ионов Cu²⁺ начинается в интервале значений потенциала 0,05÷0,1 В и скорость реакции электровосстановления зависит от Cu(II) концентрации в растворе, а значение предельной скорости изменяется в диапазоне от 1,6 мА/см² (0,008 М CuSO₄) до 78 мА/см² (1 М CuSO₄). Из полученных результатов следует, что предельная плотность тока Cu(II) электровосстановления прямо пропорциональна CuSO₄ концентрации в растворе (рис. 2). Небольшие отклонения от линейной зависимости можно объяснить образованием ионных пар в растворе, а также естественной конвекцией. Кроме того, как показано на рис. 1, предельная плотность тока электровосстановления достигается при малой поляризации электрода. Это означает, что концентрационные ограничения лимитируют электровосстановление ионов Cu²⁺.

Электроокисление железа зависит от состава электролита, а именно от типа аниона, входящего в состав раствора. На рис. 3 представлена поляризационная кривая электрода Fe в 0,5М Na₂SO₄ (pH3) растворе. Как видно, электроокисление Fe начинает протекать при более отрицательном потенциале, и скорость окисления достигает достаточно высоких значений (активное растворение с образованием Fe²⁺ ионов). Когда значение потенциала достигает ~ -0,1 В, плотность тока резко уменьшается вследствие пассивации поверхности железа, и полная пассивация поверхности происходит при значении потенциала ~ +0,4 В.

Очевидно, что электроокисление Fe протекает при более отрицательных значениях потенциала, чем Cu(II) электровосстановление. Это позволяет предположить, что скорость трансметаллизации зависит только от условий электровосстановления Cu(II). Этот случай подобен хорошо известной электрохимической коррозии металлов, когда восстановление водорода или растворенного кислорода в растворе проходит при диффузионном ограничении, а окисление металла – при кинетических ограничениях [16].

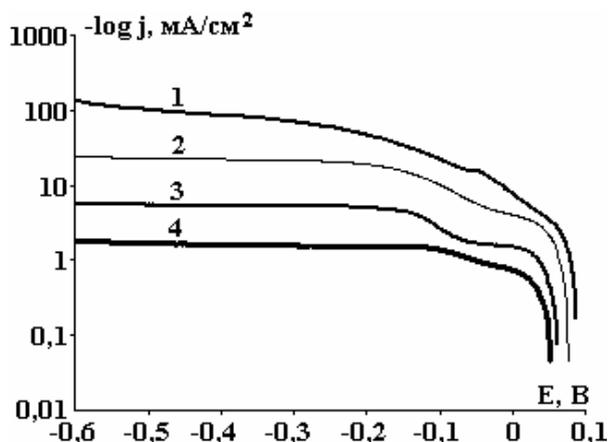


Рис. 1. Поляризационные катодные кривые Cu электрода в растворе 0,5 M Na_2SO_4 с различной концентрацией CuSO_4 , M: 1 – 1,0; 2 – 0,2; 3 – 0,04; 4 – 0,008

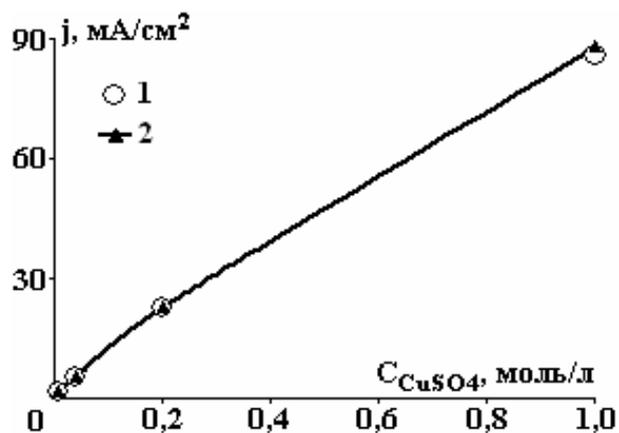


Рис. 2. Зависимость предельного тока электровосстановления Cu(II) (1) и предельного тока трансметаллизации Fe медью (2) от концентрации CuSO_4 в растворе 0,5 M Na_2SO_4 , pH3

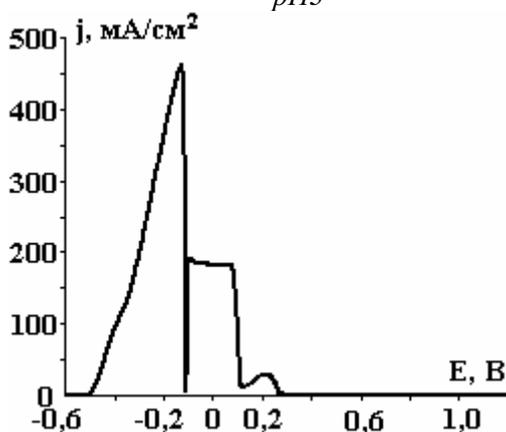


Рис. 3. Поляризационная кривая Fe электрода в растворе 0,5 M Na_2SO_4 , pH3

Начальная скорость трансметаллизации определяется из условия равенства скоростей электровосстановления меди и электроокисления железа. Скорость трансметаллизации, выраженную в электрических единицах, можно определить графически, отложив зависимость абсолютных значений плотности тока процессов электровосстановления (2) и электроокисления (3) от значений потенциала. Как показано на рис. 4, значения плотностей токов в точках пересечения с кривой 1 будут соответствовать скоростям суммарной реакции (1).

При достаточно высоких концентрациях CuSO_4 (0,2–1,0 M) катодные поляризационные кривые меди пересекают анодную поляризационную кривую Fe электрода в двух точках: при потенциале -0,1 В и $0,41 \pm 0,47$ В, то есть в областях активного растворения и в начальной стадии пассивации поверхности железа соответственно. Поэтому исследования пассивирования поверхности железа были выполнены с помощью хронопотенциометрических измерений значений потенциала Fe и Cu электродов в растворах с различной концентрацией CuSO_4 . Результаты измерений представлены на рис. 5 и 6.

Как видно из рис. 5, значения потенциала Cu электрода устанавливаются достаточно быстро и остаются неизменными, а также близкими к равновесным значениям. Изменение значения потенциала электрода железа вызывает протекающая реакция трансметаллизации в растворах, содержащих ионы Cu^{2+} . Из экспериментальных данных, представленных на рис. 4 и 6 видно, что значения потенциала Fe-электрода соответствуют области активного растворения; железа. Также наблюдается колебание значения потенциала Fe-электрода в растворе с большой концентрацией CuSO_4 . Представленные начальные значения скоростей реакций по данным рис. 2 показывают, что скорость реакции трансметаллизации Fe, выраженная в электрических единицах, близка к значению предельной плотности тока меди. Таким образом, используемые в работе [16] методы определения скоростей коррозии могут быть применены и для изучения реакции модифицирования поверхности Fe медью.

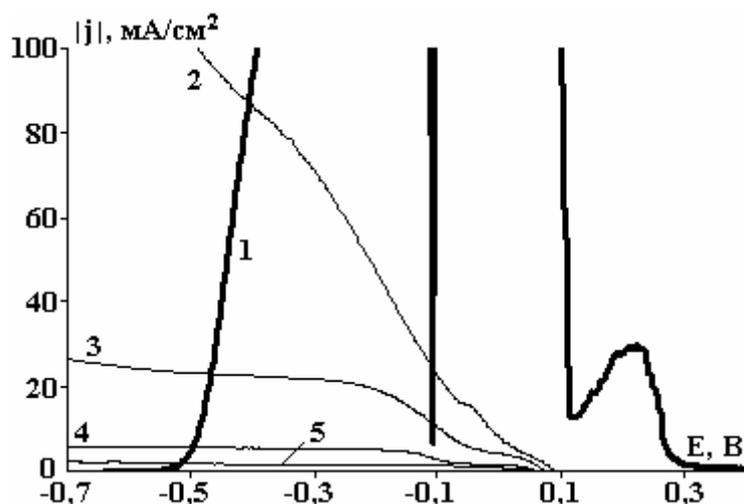


Рис. 4. Определение начальной скорости трансметаллизации. 1 – фрагмент поляризационной кривой Fe электрода в растворе 0,5 M Na₂SO₄; поляризационные кривые Cu электрода в растворе 0,5 M Na₂SO₄ с различной концентрацией CuSO₄, M: 2 – 1,0; 3 – 0,2; 4 – 0,04; 5 – 0,008; (pH3)

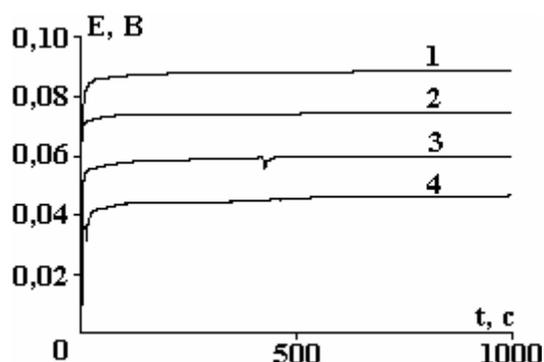


Рис. 5. Зависимость значений потенциала Cu электрода от времени иммерсии в растворе 0,5 M Na₂SO₄ с различной CuSO₄ концентрацией, M: 1 – 1,0; 2 – 0,2; 3 – 0,04; 4 – 0,008; pH3

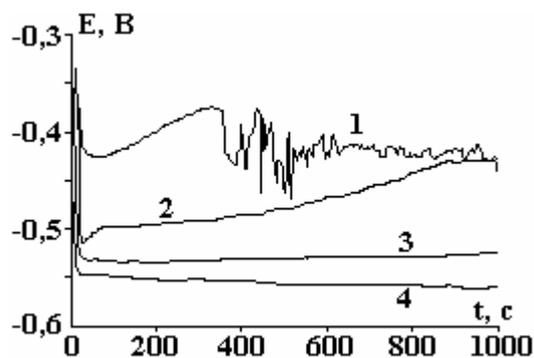


Рис. 6. Зависимость значений потенциала Fe электрода от времени в растворе 0,5 M Na₂SO₄ с различной CuSO₄ концентрацией, M: 1 – 1,0; 2 – 0,2; 3 – 0,04; 4 – 0,008; pH3

Как видно из данных, представленных на рис. 6, значение потенциала Cu-электрода в течение достаточно длительного периода остается неизменным в CuSO₄ растворе, и это значение соответствует области активного растворения Fe электрода. Это означает, что трансметаллизация Fe идет до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы меди. Такая ситуация однозначно неблагоприятна, когда требуется модифицировать лишь поверхность частиц Fe медью. Поэтому было проведено изучение добавок, которые могут адсорбироваться и тем самым блокировать поверхность железа и остановить распространение реакции трансметаллизации в глубину металлической фазы Fe-частиц.

Дилаурат глицерина (GLY G2L), блок-сополимер (ENB 904) и фосфолипид-лецитин (FAN 3EY) имеют способность стабилизировать наночастицы в водных и неводных жидкостях [17], поэтому целесообразно изучить их влияние и на процесс модифицирования Fe медью.

На рис. 7 показано влияние ПАВ на электровосстановление Cu(II). Больше всех поляризацию меди увеличивает присутствие OS-20, а наибольшее уменьшение предельной плотности тока получено в присутствии 10% GLY G2L. Установлено, что все исследуемые добавки уменьшают скорости активного растворения железа и увеличивают поляризацию только при более высоких плотностях тока, чем значения предельных диффузионных токов Cu(II), то есть модификация поверхности железа медью в присутствии ПАВ также лимитируется скоростью электровосстановления Cu(II). Данные экспериментальных исследований приведены в таблице.

Как видно из полученных результатов, добавки (GLY G2L, ENB 904, FAN 3EY) полностью не предотвращают реакцию цементации, а лишь уменьшают ее скорость.

Так как в определенном интервале потенциалов железо пассивируется, это дает возможность определить количество меди, которое образуется на поверхности железа. С этой целью Fe электрод

окунался на определенное время в приготовленный раствор CuSO_4 и проводилась модификация поверхности электрода. Потом электрод перемещали в раствор $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и записывалась хроноамперограмма при потенциале, соответствующем области пассивации железа, например $+0,5 \text{ В}$. При этом значении потенциала чистое железо пассивируется и ток стремительно падает до нуля. А форма хроноамперограммы железа, модифицированного медью, отличается от хроноамперограммы чистого железа: в начале процесса значения тока достаточно высокие из-за протекания реакции растворения меди. Когда медь полностью растворяется и поверхность Fe электрода оголяется, начинается процесс пассивации и значения тока уменьшаются до нуля, как и в случае чистого железа (см. рис. 8). Таким образом, по количеству электричества, израсходованного на растворение слоя меди, можно рассчитать количество меди, осевшее на поверхности железа. Например, после 20-секундной выдержки Fe электрода в приготовленном для модификации растворе Cu(II) на растворение образовавшегося слоя меди уходит $1,1 \text{ С}$ количества электричества, что соответствует толщине слоя меди на поверхности электрода железа $\sim 400 \text{ нм}$. Такая толщина слоя меди является слишком большой для модифицирования наночастиц железа путем проведения реакции трансметаллизации.

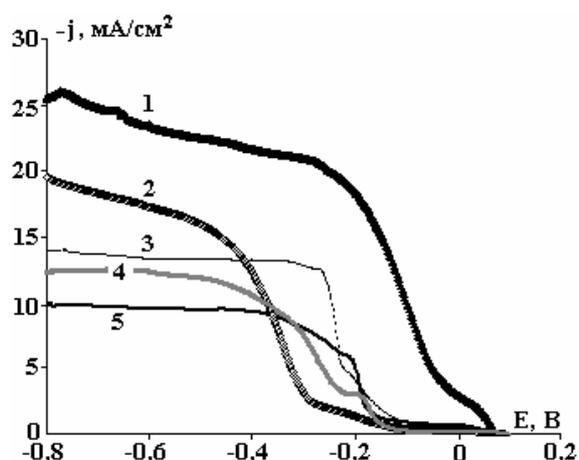


Рис. 7. Влияние ПАВ на поляризационные кривые электровосстановления Cu(II) в растворе $0,2 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$: 1 – без добавок ПАВ, 2 – OS-20, 3 – 10% FAN 3EY; 4 – 10% ENB 904; 5 – 10% GLY G2L; pH 3

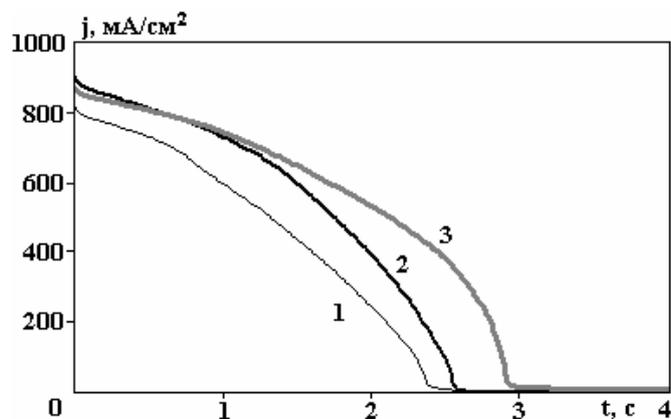


Рис. 8. Хроноамперограммы модифицированного медью Fe электрода, полученные при потенциале $+0,5 \text{ В}$ в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 3). Время модификации электрода Fe в растворе $0,2 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ указано на схеме. $t, \text{ с}$: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Влияние ПАВ на скорость трансметаллизации железа медью ($j_{\text{транс}}$), значение потенциала трансметаллизации ($E_{\text{транс}}$) в растворе $0,2 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 3

ПАВ	$E_{\text{транс}}, \text{ В}$	$J_{\text{транс}}, \text{ mA/cm}^2$
Без добавки	-0,483	22,407
Дилаурат глицерина (GLY G2L)	-0,485	9,50
Блок-сополимер (ENB 904)	-0,479	11,66
Фосфолипид-лецитин (FAN 3EY)	-0,448	13,33
Оксиэтилированный спирт (OS-20)	-0,451	14,70

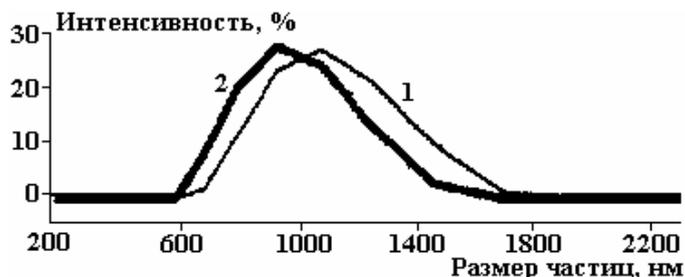


Рис. 9. Распределение по размерам частиц железа (1) и модифицированных медью частиц железа (2), полученное в минеральном масле MOP 2UZ с добавками $0,5\% \text{ AOP 107} + 0,1\% \text{ Fe} + 1\% \text{ FAN 3EY}$; содержание воды $4,4\%$

Поэтому модифицирование частиц железа медью в фазе смазочного масла путем реакции трансметаллизации проводилось следующим образом. Готовились $0,1\%$ суспензии частиц железа в

минеральном масле МОР 2UZ. Концентрация CuSO_4 рассчитывалась таким образом, чтобы в реакции трансметаллизации участвовало лишь 10% количества Fe, а количество воды в минеральном масле не превышало бы 4–5%. Измерения показали, что размер извне вводимых в суспензию частиц существенно увеличивается до микронных величин, а при модифицировании их медью в большинстве случаев размер частиц несколько уменьшается. Типичный пример представлен на рис. 9.

Заключение

Ранее было установлено, что суспензии минерального масла с мезочастицами Fe и поверхностно-активными веществами OS-20 или ENB 904 снижают износ трущихся поверхностей. Одна из простейших реакций модифицирования металлов группы железа – это их химическая реакция трансметаллизации, также известная как цементация. Она протекает по механизму электрохимических реакций. Показано, что начальные значения скоростей трансметаллизации Fe медью, выраженные в электрических единицах, близки к значению предельной плотности тока меди и трансметаллизация Fe проходит до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы меди. Такая ситуация однозначно неблагоприятна, когда требуется модифицировать лишь поверхность частиц Fe медью.

Изучено влияние некоторых ПАВ на электровосстановление Cu(II). Сильнее всех поляризацию меди увеличивает OS-20, а наибольшее уменьшение предельной плотности тока получено в присутствии 10% GLY G2L. Установлено, что все исследуемые добавки уменьшают скорость активного растворения железа и увеличивают поляризацию только при плотностях тока, превышающих значения предельных диффузионных токов электровосстановления Cu(II), то есть модификация поверхности железа медью в присутствии ПАВ также лимитируется скоростью электровосстановления Cu(II) и протекает до тех пор, пока в растворе находятся ионы меди или частицы полностью не разрушатся.

Модифицирование частиц железа медью в фазе масла путем реакции трансметаллизации проводилось следующим образом. Готовились 0,1% суспензии частиц железа в масле, а концентрация CuSO_4 рассчитывалась таким образом, чтобы в реакции участвовало лишь 10% от всего присутствующего в системе количества Fe. В этом случае при модифицировании их медью размер частиц несколько уменьшается.

Исследования финансировались Советом по науке Литвы (контракт AUT11/2010).

ЛИТЕРАТУРА

1. Guo Zh., Kumar Ch.S.S.R., Henry L.L., Hormes J. and Podlaha E.J. Electroless Method to Fabricate Core-shell Nanoparticles, *Abstracts, 205th Meeting of the Electrochemical Society*, San Antonio, TX, May 9–13, 2004.
2. Guo Zh., Henry L.L. and Podlaha E.J. CoFe, Fe and Co Nanoparticle Displacement with Cu Ions. *Abstract, 210th Meeting of the Electrochemical Society*, 2007, 1698.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц. *Неорганические материалы*. 2002, **38**(11), 1287–1305.
4. Behrens S., Bönemann H. et al. Air-stable Co-, Fe- and Fe/Co- nanoparticles and fluids. *Zeitschrift für Physicalische Chemie*. 2006, **220**(1), 3–40.
5. Griffiths C.H., Ohoro M. P. and Smith T.W. The structure, magnetic characterization, and oxidation of colloidal iron dispersions. *Journal of Applied Physics*. 1979, **50**, 7108.
6. Suslick K.S., Fang M.M. and Hyeon T. Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of American Chemical Society*. 1996, **118**, 11960–11961
7. Park S.J., Kim S., Lee S., Khim Z.G., Xhar K. and Hyeon T. Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *Journal of American Chemical Society*. 2000, **122**, 8581–8582
8. Jeong U., Teng X.W., Wang Y., Yang H. and Xia Y.N. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*. 2007, **19**, 33–60.
9. Agrawal R.D. and Kapoor M.L. Theoretical considerations of the cementation of copper with iron. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1982, 106–111.
10. Padgurskas J., Rukuiza R., Kreivatis R., Kupcinskas A., Jankauskas V., Cesiulis H., Maliar T. and Prosycevas I. Tribological properties of mineral oils modified with metallic nano-particles. *Proceedings International Tribological Conference BALTRIB' 2009*. 2009, 69–76.
11. Kotnarowski A. Selective Transfer Phenomenon in Copper-Steel Tribological Systems. *Solid State Phenomena*. 2009, **147–149**, 558–563.

12. Menezes P.L, Kishore and Kailas S.V. Study of Friction and Transfer Layer Formation in Copper-Steel Tribo-System: Role of Surface Texture and Roughness Parameters. *Tribology Transactions*. 2009, **52**, 611–622.
13. Garkunov D.N. *Scientific discoveries in tribo-technologies. No-wear effect under friction. Hydrogen wearing of metals*. M.: MAA Publishing house, 2007. pp. 383.
14. United States Patent 3930847. *Recovery of copper by cementation*.
15. Karavasteva M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. *Hydrometallurgy*. 2005, **76**, 149–152.
16. Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. Lausanne: EPFL Press Lausanne, 2007. 632 p.
17. Asadauskas S.J., Padgurskas J., Cesiulis H., Prosyčevs I., Kreivaitis R., Bražinskienė D. Tribological properties of vegetable and mineral oils with suspended nanoparticles. *Proceedings International Tribological Conference BALTRIB' 2009*, 2009, 89–94.

Поступила 27.12.10

Summary

It was found earlier, that lubricating suspensions contained Fe-mesoparticles and surfactants OS-20 or ENB 904 reduce wear of friction surfaces. However, Fe-particles easily oxidize by air. Therefore, the aim of this work is to modify surface of Fe-particles by Cu shell using transmetallization reaction taking into account the further usage in the tribosystems. This reaction occurs under electrochemical mechanism. The rate of the first stages of Fe modification by Cu expressed in electrical terms is close to the limiting current density of Cu^{2+} electroreduction and occurs till to Cu^{2+} ions presence in the solution or Fe particles becomes destroyed. The surfactants reduce the rate of transmetallization, but also can destroy particles. Therefore, the modification Fe-particles by Cu directly in oil phase was performed at such concentration of Cu^{2+} , which can modify 10% of presenting Fe in the system. Such method of Fe modification does not influence sufficiently on the size of resulting particles.
