

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ

М. С. ШАПНИК

Казанский государственный технологический университет

GALVANIC PLATING ALLOYS

M. S. SHAPNIK

Conditions of the combined reduction of metal ions of different chemical nature in the process of the formation of galvanic plating alloys on the cathode have been considered. An influence of the formation of complexes upon the narrowing of the interval of reduction potentials of metal ions have been shown. It has been noted that a high value of the cathode polarization found to provide an opportunity of obtaining both the amorphous platings and those ones consisting of oversaturated solid solutions. Some information concerning the properties of certain galvanic alloys and areas of their application are given.

Рассмотрены условия совместного восстановления ионов металлов различной химической природы при формировании на катоде гальванических покрытий сплавами. Показана роль комплексобразования в сближении потенциалов восстановления ионов металла. Отмечено, что большая величина катодной поляризации позволяет получить аморфные покрытия и покрытия, представляющие собой пересыщенные твердые растворы. Приведены сведения о свойствах и областях применения некоторых гальванических сплавов.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Среди 113 химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева большую часть (80%) составляют металлы. Но даже такое значительное количество различных металлов не удовлетворяет в настоящее время стремительно растущим требованиям к качеству и разнообразию свойств материалов при создании новых поколений машин, приборов и аппаратов.

Один из возможных путей расширения функциональных свойств металлов связан с разработкой и использованием металлических сплавов. Еще с древнейших времен известно, что комбинация металлических веществ в различных соотношениях, как правило, приводит не к суммированию свойств исходных компонентов, а к получению материалов, обладающих новыми качествами.

Термин “сплав” произошел от одного из способов его получения — соединения индивидуальных компонентов металлов при плавлении с последующей кристаллизацией расплава. Человек уже к 3000 году до н. э. научился с помощью древесного угля выплавлять медь и олово. При их совместном плавлении получался металл, который отличался от меди и олова, — он был назван бронзой. Оловянная бронза стала ведущим материалом для изготовления орудий труда и оружия. Таким образом, со сплавами, которые получают термическим способом, человек знаком с древнейших времен.

В настоящее время в промышленности используются не только термические сплавы, но и гальванические покрытия сплавами. Впервые гальваническое покрытие латуни (медно-цинковый сплав) получил Б.С. Якоби в 1844 году методом электролиза из водного раствора, содержащего цианидные комплексы меди(I) и цинка(II). Более чем за 150-летнюю историю использования электролиза получено и изучено большое количество гальванических покрытий сплавами. На диаграмме [1] отмечены бинарные сплавы, полученные электролизом водных растворов.

следует, что для совместного осаждения различных металлов необходимо соблюдать определенные условия. Для анализа этих условий рассмотрим некоторые понятия, которые будут необходимы в дальнейшем. Прежде всего это понятие об электродном потенциале. При погружении металла в водный раствор ионы из кристаллической решетки металла переходят в раствор, образуя аквакомплексы. При этом металл приобретает отрицательный заряд. Положительно заряженные аквакомплексы металла притягиваются к металлической поверхности, и на границе металл/раствор возникает скачок потенциала, который называется электродным потенциалом. Если между металлом и раствором, содержащим ионы того же металла, устанавливается динамическое равновесие: $M + qH_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_q]^{n+} + ne^-$, то потенциал E_p называется равновесным электродным потенциалом. Так как абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить нельзя, то его измеряют как разность потенциалов двух электродов, при этом потенциал одного из электродов принимают равным нулю. За нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод представляет собой платиновую пластину, поверхность которой покрыта высокодисперсной платиной (платиновая чернь), погруженную в раствор кислоты и контактирующую с газообразным водородом. На электроде устанавливается равновесие: $2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$ (давление в системе равно 101 кПа, а концентрация ионов оксония 1 моль/л). Стандартный электродный потенциал обозначается символом E^0 , а его значение соответствует концентрации ионов металла в растворе, равной 1 моль/л. Если на электроде реализуются несколько прямых и обратных электродных процессов (сопряженные реакции), то при отсутствии в системе тока устанавливается потенциал $E_{ст}$, который называется стационарным. Величина отклонения потенциала электрода, находящегося под током, от равновесного его значения называется перенапряжением реакции $\eta = E_i - E_p$. Аналогичное отклонение от стационарного потенциала называется поляризацией: $\Delta E = E_i - E_{ст}$. В зависимости от природы процесса различают катодную и анодную поляризацию.

Скорость электрохимической реакции J , которая измеряется в единицах плотности тока (A/m^2), зависит от потенциала электрода E . Обычно такую зависимость представляют графически в координатах $J_k - E$ (рис. 1) и называют поляризационной кривой (ПК). На ней можно выделить три участка: а) область электрохимической кинетики, обусловленной скоростью переноса заряда; б) область смешанной кинетики, связанной с переносом заряда и диффузией; в) область диффузионной кинетики. В этой области потенциалов ток достигает своего предельного значения. При дальнейшем

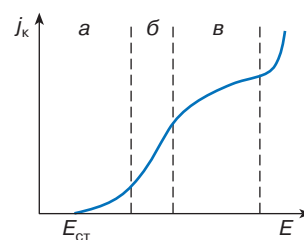


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая восстановления ионов металла

увеличению катодного потенциала электрода может происходить восстановление ионов оксония (H_3O^+) или молекул воды в зависимости от значения рН электролита.

Гальваническое покрытие индивидуальным металлом хорошего качества обычно получается в узком интервале потенциалов 0,2–0,3 В. Для того чтобы на катоде одновременно с соизмеримыми скоростями восстанавливались различные комплексные ионы с образованием покрытия сплавом, необходимо, чтобы на ПК перекрывались области потенциалов восстановления ионов различных металлов. На рис. 2, а приведены поляризационные кривые, из которых видно, что в интервале потенциалов $E_{ст}^{M_2} - E_k$ возможно совместное восстановление ионов металла M_1 и M_2 . Качественное покрытие сплавом можно также получить при восстановлении ионов металла M_2 на предельном токе восстановления ионов металла M_1 (рис. 2, б). Однако стандартные, равновесные и потенциалы, при которых восстанавливаются ионы различных металлов, могут отличаться на 1–2 В. Если для систем, содержащих аквакомплексы

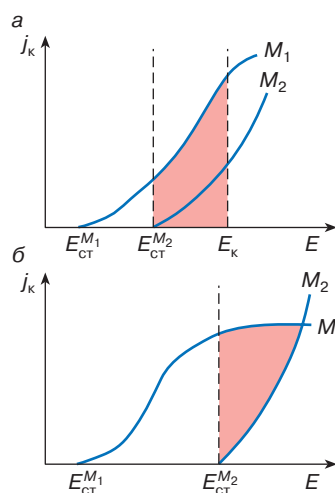


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые: а – с общей областью потенциалов восстановления ионов металла M_1 и M_2 ; б – восстановление ионов металла M_2 на предельном диффузионном токе

Ni(II) и Co(II), разность стандартных электродных потенциалов составляет всего 0,027 В ($E^0([\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Ni}) = -0,250$ В, $E^0([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Co}) = -0,277$ В), то для систем, содержащих аквакомплексы Cu(II) и Zn(II), разность стандартных электродных потенциалов равна 1,10 В (табл. 1). Осаждение покрытия сплавом из электролита, содержащего аквакомплексы, стандартные электродные потенциалы которых сильно различаются, возможно, если сблизить потенциалы их восстановления. Как же решается задача сближения потенциалов восстановления (разряда) различных ионов металлов? Потенциалы их катодного восстановления можно сблизить за счет изменения значения равновесных электродных потенциалов. Согласно термодинамике, взаимосвязь равновесного электродного потенциала с концентрацией потенциалоопределяющих ионов в растворе дается уравнением Нернста: $E_p = E^0 + (RT/nF)\ln[M^{n+}]/[M] = E^0 + (0,059/n)\lg[M^{n+}]/[M]$, где E_p , E^0 – равновесный и стандартный электродный потенциал соответственно (в В); R – газовая постоянная (в Дж/моль · К); T – температура (в К); F – постоянная Фарадея (в Кл/моль); n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; $[M^{n+}]$ и $[M]$ – равновесные концентрации окисленной и восстановленной формы потенциалоопределяющих ионов соответственно (для индивидуального металла $[M] = 1$). Согласно приведенному уравнению, изменение аналитической концентрации аквакомплексов в электролите не приводит к значительным изменениям потенциала электрода. Так, из уравнения Нернста видно, что при $n = 1$ изменение концентрации аквакомплексов в 10, 100 или 1000 раз приводит к сдвигу равновесного потенциала только на 0,059; 0,118; 0,177 В соответственно. Более перспективный путь заключается в изменении концентрации аквакомплексов в электролите за

счет образования более устойчивых в водном растворе комплексов. Замещение внутрисферных молекул воды на лиганды, образующие устойчивые комплексы в водном растворе, позволяет на много порядков снизить содержание аквакомплексов в электролите и тем самым значительно изменить потенциал электрода (см. табл. 1).

Как видно из таблицы, равновесные потенциалы медного и цинкового электродов в цианидном электролите различаются только на 0,12 В. Таким образом, согласно уравнению Нернста, подбором соответствующих лигандов, их свободной концентрации и концентрации комплексных ионов металла можно варьировать величину равновесного потенциала и тем самым сблизить потенциалы соосаждающихся металлов. Отметим, что сближение равновесных потенциалов происходит, если один и тот же лиганд образует более устойчивые комплексы с ионами электроположительного металла. Электроположительным называют металл, стандартный потенциал которого имеет более положительное значение по сравнению с другим металлом, который называют электроотрицательным.

Как видно из табл. 1, разность равновесных потенциалов в системе Cu–Zn остается значительной в растворах, содержащих такие лиганды, как аммиак, этилендиамин и пиррофосфат-ионы. Однако из электролитов, содержащих эти комплексы, можно осадить покрытия латунью высокого качества. В этом случае определяющим фактором в сближении потенциалов разряда является величина катодной поляризации. Величина катодной поляризации зависит от многих факторов, среди которых определяющее значение имеют природа комплексного иона и поверхностно-активные свойства лиганда. Значительное влияние на катодную поляризацию оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые вводят в электролит в виде специальных добавок.

Более широкие возможности для сближения не только равновесных, но и потенциалов разряда связаны с использованием электролитов, содержащих два или более комплексообразующих вещества. В этом случае в электролитах образуются комплексы с различными лигандами: оба комплексообразующих вещества координируются у одного иона металла. Примером может служить образование комплексного иона состава $[\text{CuP}_2\text{O}_7\text{En}]^{2-}$, во внутренней сфере которого координируются пиррофосфат-анион и молекула этилендиамина.

Естественно возникает вопрос: нельзя ли получать бинарные сплавы электролизом, обойдя проблему сближения не только равновесных, но и потенциалов разряда обоих компонентов ионов металла? Теория дает положительный ответ на этот вопрос. Это возможно, когда один и тот же лиганд образует комплексы с двумя

Таблица 1. Значения стандартных электродных потенциалов, равновесных потенциалов (концентрация комплексных ионов и свободных лигандов 0,1 М), констант нестойкости комплексных ионов и разности равновесных потенциалов

Система	E^0 , В	E_p , В	pK_H	$E_p^{\text{Cu}} - E_p^{\text{Zn}}$, В
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Cu}$	+0,340	+0,310		
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Zn}$	-0,760	-0,790		1,100
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$		+0,054	12,67	
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}$		-0,950	9,46	1,000
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}/\text{Cu}$		+0,104	9,00	
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}/\text{Zn}$		-0,920	6,46	1,024
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{En})_2]^{2+}/\text{Cu}$		-0,209	19,60	
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{En})_2]^{2+}/\text{Zn}$		-1,036	10,37	0,827
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}/\text{Cu}$		-1,049	28,59	
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}$		-1,170	16,89	0,121

различными ионами металла, так называемые гетероядерные комплексы. Образование таких комплексов связано с использованием полидентатных лигандов. Так, этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА^{4-}) образует комплексы с различными ионами металла ($[\text{CuZnЭДТА}]$). Для получения сплавов необходимо, чтобы гетероядерные комплексы непосредственно восстанавливались на катоде, то есть без предварительной диссоциации. Использование таких электролитов позволило бы не только избежать необходимость сближения потенциалов разряда, но и решить важную для практики задачу осаждения сплавов постоянного состава, идентичного составу гетероядерного комплекса. Получение таких комплексов – актуальная проблема. В литературе имеются немногочисленные данные о получении сплавов медь–титан, никель–титан, кобальт–титан из неводных электролитов, содержащих гетероядерные комплексы.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ

Свойства электроосажденных сплавов определяются различными факторами: химической природой компонентов, входящих в состав сплава; концентрацией компонентов; фазовым составом сплава (твердый раствор, интерметаллическое соединение, механическая смесь). Осаждение покрытия сплавом того или иного фазового состава в значительной степени зависит от состава электролита и режима электролиза. Рассмотрим некоторые электролитически осаждаемые покрытия сплавами. В обыденной жизни мы считаем, что раствор – это жидкость, в которой растворены твердые или газообразные вещества. Истинный раствор – это однофазная система. Среди металлических сплавов также имеются однофазные системы. Такие системы в 1890 году Вант-Гофф назвал твердыми растворами. Твердыми растворами называются однородные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания. Твердый раствор замещения образуется, если атомы или ионы одного компонента размещаются в узлах кристаллической решетки другого компонента (рис. 3). Твердый раствор внедрения формируется при размещении одного из компонентов между узлами кристаллической решетки других компонентов (рис. 4). Наличие в сплаве свободных узлов в кристаллической решетке приводит к твердому раствору вычитания.

Тот компонент сплава, относительная концентрация которого больше, называется растворителем. Хорошая растворимость металлических компонентов друг в друге наблюдается в случае, когда компоненты имеют однотипные кристаллические решетки, а размеры ато-

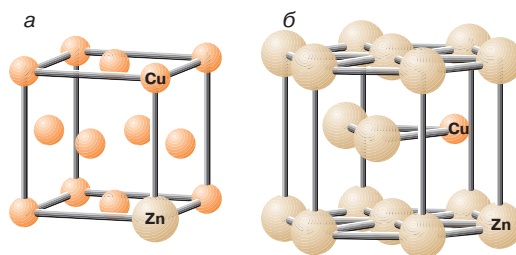


Рис. 3. Структура кристаллической решетки меди и цинка: а – твердый раствор цинка в меди (томпак, желтая латунь); б – твердый раствор меди в цинке (белая латунь)

мов различаются не более чем на 15%. Указанным критериям удовлетворяет, например, система медь–серебро, в которой можно ожидать получения однородного твердого раствора в широком диапазоне концентраций компонентов. В системе медь–висмут различие в размерах атомов компонентов составляет 21,1% и взаимная растворимость меди и висмута практически отсутствует. При формировании на катоде сплава в виде твердого раствора сохраняется кристаллическая решетка компонента растворителя, однако межплоскостные расстояния (период решетки) изменяются.

Твердые растворы внедрения образуются, если атомы компонентов значительно различаются размерами. В частности, при совместном осаждении металлов с водородом, бором, азотом или углеродом неметаллический компонент внедряется в междоузлия.

Каков же механизм формирования твердого раствора на катоде? При потенциале электрода более отрицательном, чем его стационарный потенциал, на катоде образуются зародыши электроположительного металла. В этих условиях восстановление электроотрицательного компонента происходит практически без поляризации. Атомы электроотрицательного металла включаются в кристаллическую решетку электроположительного компонента, не образуя собственных зародышей. Механизм осаждения на катоде сплава в виде

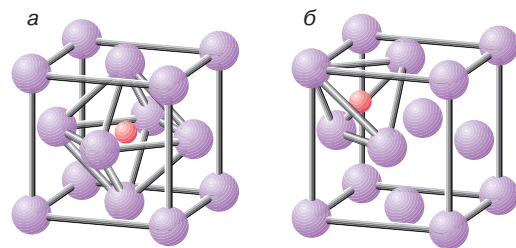


Рис. 4. Размещение компонента твердого раствора внедрения в структуру с гранецентрированной кристаллической решеткой: а – октаэдрическое междоузлие; б – тетраэдрическое междоузлие

твердого раствора практически идентичен выделению индивидуального металла на чужеродной (инертной) основе, когда благодаря энергии адсорбции образование монослоя осаждаемого металла происходит при потенциалах на 0,3–0,5 В положительнее его равновесного значения. Важно подчеркнуть, что растворимость электроотрицательного металла в гальваническом сплаве может быть больше, чем это возможно согласно фазовой диаграмме для равновесных систем. Так, серебро, например, растворяет не более 1,3% (массовых) свинца. Электролизом же можно осадить сплав Ag–Pb в виде пересыщенного твердого раствора, содержащего до 10% свинца. Формирование пересыщенных твердых растворов связано с большой величиной катодной поляризации выделения сплава.

Большая величина катодной поляризации способствует также осаждению аморфных сплавов [3]. Такие сплавы характеризуются наличием ближнего и отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, они напоминают замороженное жидкое состояние вещества. Кроме большой величины катодной поляризации для осаждения аморфного сплава необходимо, чтобы была затруднена электрокристаллизация второго компонента в виде отдельной фазы. Это условие реализуется при совместном осаждении некоторых металлов с бором, фосфором и другими неметаллическими элементами, которые выполняют функцию аморфизаторов. Аморфизаторами могут быть также продукты неполного восстановления тугоплавких металлов (вольфрам, молибден), которые в виде оксо- или гидроксопроизводных включаются в покрытие. Аморфные сплавы осаждаются на катоде, если размеры атомов компонентов сплава различаются больше чем на 15%. Фактором, который способствует получению аморфных покрытий, является наличие в электролите компонентов, способных адсорбироваться на электроде, а также протекание параллельной реакции выделения водорода. Выделение водорода способствует защелачиванию приэлектродной зоны и образованию гидроксопроизводных. Покрытия аморфными сплавами при одинаковом химическом составе отличаются по свойствам от покрытий, имеющих кристаллическую структуру. Аморфные покрытия обладают высокой твердостью, коррозионной устойчивостью и другими важными свойствами. Так, аморфное покрытие сплавом медь–висмут обладает не только защитными функциями, но при 2,8 К переходит в сверхпроводящее состояние. При отжиге покрытие переходит в кристаллическое состояние и сверхпроводимость исчезает. В последние годы внимание исследователей привлекли электроды на основе аморфных сплавов в качестве электрокатализаторов для окисления водорода, углеводородов, метанола, а

также для восстановления кислорода в топливных элементах.

Отличие гальванических сплавов от термических обуславливает их специфические свойства. Так, например, адгезия резины к термически полученной латуни в 6–8 раз меньше, чем к электроосажденной из этилендиаминового электролита. Гальванические сплавы, несмотря на некоторые сложности в технологии их получения, находят все большее применение в промышленности. С целью экономии дефицитного никеля используют коррозионно-устойчивые сплавы Fe–Ni и Zn–Ni. Значительная экономия золота основана на использовании сплавов Au–Cu, Au–Ag–Cu, Au–Pd. Сплавы на основе олова широко применяются для изготовления радиоэлектронной аппаратуры, для которой качество пайки имеет важное значение.

В зависимости от условий электроосаждения сплавов и состава электролита могут формироваться осадки, представляющие собой металлические химические соединения (интерметаллиды). Такие покрытия представляют большой практический интерес, в частности покрытие в виде фазы NiSn обладает хорошими антифрикционными свойствами и одновременно высокой антикоррозионной стойкостью, сравнимой с коррозионной устойчивостью благородных металлов. Антифрикционными свойствами обладают также электролитически осажденные сплавы: Pb–Ag, In–Pb, Pb–Cu, Ag–Sn. Значительный практический интерес представляют покрытия сплавами Ni–Co, Ni–Fe, Co–W, обладающие магнитными свойствами.

Перспективы использования гальванических сплавов, так же как и возможность их получения при различном сочетании индивидуальных компонентов, безграничны и еще не в полной мере реализованы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990. 288 с.
2. Шапник М.С. Комплексы в гальванотехнике // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 9. С. 64–71.
3. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Там же. 1997. № 4. С. 73–78.

Рецензент статьи Б.С. Бокштейн

* * *

Михаил Самойлович Шапник, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Казанского государственного технологического университета, заслуженный деятель науки Республики Татарстан. Область научных интересов – химия и электрохимия комплексов, квантовая химия адсорбционных и электродных процессов. Автор 250 научных и методических работ, пяти изобретений.