

ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Т. П. ПЕТРОВА

Казанский государственный технологический университет

CHEMICAL PLATING

T. P. PETROVA

Ways of producing the chemical plating from water solutions have been considered. The mechanism of electroless metal deposition (autocatalytic one) by using examples of nickel and copper deposition has been discussed as well. The fields of application of chemical plating have been presented.

Рассмотрены способы получения химических покрытий из водных растворов. Обсуждается механизм химического (автокаталитического) осаждения металлов на примере процессов никелирования и меднения. Описаны области применения химических покрытий.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Впервые металлическое покрытие методом химического восстановления было получено Ю. Либихом в 1836 году. Он осуществил химическое серебрение стекла и впоследствии разработал технологию процесса серебрения, которая получила промышленное применение. Покрытия такого типа известны в литературе как химические покрытия.

Отличительной особенностью химических покрытий является высокая равномерность их осаждения по всей поверхности. Благодаря низкой пористости такие покрытия обладают высокой защитной способностью, что имеет важное значение при их эксплуатации. Так, например, никелевое покрытие с успехом применяют для защиты от коррозии энергетического оборудования, работающего при температуре 600–6500°C в газовой среде, для покрытия магниевых и титановых деталей вертолетных роторов, а также алюминиевых зеркал, используемых на спутниках в условиях космоса. Оно применяется для защиты от коррозии хирургических инструментов и деталей часов.

В последние десятилетия химический способ нанесения покрытий находит применение для металлизации диэлектриков, придавая поверхности электропроводящие свойства. В частности, металлизированные пластмассы обладают химической устойчивостью, износостойкостью, теплостойкостью и механической прочностью, имеют декоративный вид и устойчивы к свету. Благодаря этим свойствам металлизированная пластмасса широко используется в автомобиле- и приборостроении. Из декоративно-металлизируемых пластмасс изготавливают фурнитуру для мебели, бижутерию, игрушки и другие бытовые изделия. Как же получают металлические покрытия химическим методом? Существуют несколько способов химического осаждения металлических покрытий из водных растворов: 1) контактный; 2) контактно-химический; 3) метод химического восстановления.

Контактный способ основан на вытеснении ионов металла из раствора более активным металлом. Примером может быть хорошо известная из школьного курса реакция меднения железного гвоздя, помещенного в

раствор сульфата меди. Контактно-химический способ осаждения металлов заключается в создании гальванической пары между металлом основы и более активным металлом. Так, при осаждении серебра на медную основу создают гальваническую пару с помощью более активного металла алюминия или магния. В этом случае более активный металл отдает свои электроны меди и на отрицательно заряженной медной поверхности ионы Ag^+ восстанавливаются до металла. Рассмотренный процесс используют при нанесении серебряного покрытия на волноводные трубы и изделия сложной конфигурации из меди и ее сплавов. Метод химического восстановления (химическая металлизация) заключается в том, что металлические покрытия получают в результате восстановления ионов металла из водных растворов, содержащих восстановитель.

Рассмотрим более подробно получение металлических покрытий методом химического восстановления.

СУЩНОСТЬ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО (АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО) ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

В основе метода лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворенным восстановителем на поверхности металла. Окисление восстановителя и восстановление ионов металла протекают с заметной скоростью только на металлах, проявляющих автокаталитические свойства. Это означает, что металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует в дальнейшем реакцию окисления восстановителя. Таким свойством обладают никель, кобальт, железо, медь, серебро, золото, палладий, родий, рутений, платина, олово, свинец, индий. Если осаждаемый металл не проявляет автокаталитические свойства, то реакция восстановления ионов металла протекает во всем объеме раствора и приводит к образованию металлического порошка. Вот почему не любой металл можно получить в виде покрытия химическим восстановлением.

Для химического осаждения металлов используют различные восстановители: гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид, боразины, гидразинборан, а также ионы металлов в низшей степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Tl^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+}). Выбор восстановителя определяется главным образом природой осаждаемого металла. Так, например, окисление формальдегида при комнатной температуре катализирует медная поверхность, поэтому формальдегид широко применяют в процессах химического меднения. Гипофосфит в качестве восстановителя используют для получения никелевых и кобальтовых покрытий, так как именно эти металлы об-

ладают в достаточной степени автокаталитическими свойствами.

В настоящее время разработаны способы получения покрытий химическим восстановлением более 20 различных металлов. Этим же методом получают покрытия бинарными и тройными сплавами: Ni–P, Ni–B, Ni–Co–P, Ni–Mo–B, Ni–Cr–P, Ni–Sn–P, Ni–Cu–B и др.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

Химические покрытия в зависимости от функциональных свойств осаждают на черные металлы и сплавы, цветные металлы, а также на неметаллические поверхности (пластмасса, керамика, фарфор, стекло). Перед нанесением химического покрытия поверхность образца должна быть подготовлена соответствующим образом. Характер предварительной обработки поверхности зависит от природы материала, на который осаждается химическое покрытие.

Как уже отмечалось, химическое восстановление металлов является автокаталитической реакцией, так как металлическая пленка, образовавшаяся в начальный период, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Но для начальной стадии восстановления металла необходимо, чтобы покрываемая поверхность проявляла каталитические свойства по отношению к этой реакции. Такими свойствами обладают главным образом металлы d-элементов VIII группы и некоторые другие металлы.

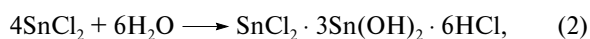
Металлы медь, вольфрам, титан, а также неметаллические материалы не являются катализаторами реакции окисления восстановителя. Поэтому для придания каталитических свойств поверхности ее подвергают специальной обработке – активации.

Существуют различные способы активации, сущность которых заключается в нанесении металла-катализатора на покрываемую поверхность. Наиболее распространенный способ активации включает две последовательные операции, получившие название “сенсibiliзирование” и “активирование”. Сенсibiliзирование (повышение чувствительности) заключается в обработке поверхности раствором солей Sn^{2+} , Fe^{2+} , Tl^{3+} , Ge^{2+} . Самым эффективным способом сенсibiliзирования является обработка поверхности в растворе SnCl_2 . Активирование состоит в обработке сенсibiliзированной поверхности растворами соединений каталитически активных металлов: Pd, Pt, Ag, Au, Rh, Ru, Os, Ir. Наибольшее распространение получили растворы, содержащие соединения Pd(II).

Какова же химическая картина процессов, протекающих при сенсibiliзировании и активировании поверхности? Ответ на этот вопрос был получен в исследованиях, проведенных на образцах из стекла. Образцы

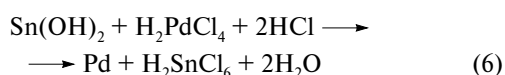
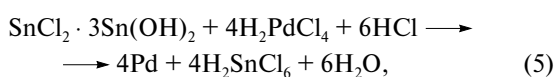
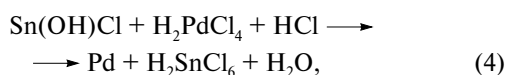
обезжировали пастой из окиси магния и промывали, затем выдерживали в 2%-ном растворе гидроксида натрия в течение 2–3 ч и снова промывали. Сенсибилизирование образцов осуществляли в 10%-ном растворе SnCl₂ в соляной кислоте в течение 20–30 с с последующей промывкой в дистиллированной воде. Активирование поверхности проводили в растворе, содержащем 0,5–1,0 г/л хлорида палладия, подкисленном соляной кислотой (рН 2–3), в течение 10–20 с.

Анализ результатов исследований показал, что в растворе хлорида олова на поверхности стекла образуется слой с повышенной концентрацией этой соли. Во время промывки образца в воде соль олова подвергается гидролизу согласно следующим уравнениям:



На поверхности стекла протекает главным образом реакция в соответствии с уравнением (2), приводящая к образованию основного хлорида олова состава Sn(OH)_{1,5}Cl_{0,5}. Соединения Sn²⁺, образующиеся при гидролизе, восстанавливают соединения Pd²⁺ до металла на стадии активирования поверхности.

Хлорид палладия в солянокислых растворах находится в виде соединения H₂PdCl₄, и, следовательно, реакции, протекающие на стеклянной поверхности при ее активировании, могут быть представлены уравнениями:



В последнее десятилетие широкое применение для активирования поверхности находят так называемые совмещенные растворы, которые одновременно содержат PdCl₂ и SnCl₂.

Таким образом, в результате процесса активации металлический палладий равномерно распределяется тончайшим слоем по всей поверхности, и на такой образец уже может быть нанесено химическое покрытие.

РАСТВОРЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Растворы для получения химических покрытий в простейшем случае содержат соль металла и восстановитель. Однако такие растворы неустойчивы, и ионы

металла восстанавливаются с образованием металлического осадка во всем объеме раствора. В начальный момент времени реакция взаимодействия ионов металла с восстановителем является некаталитической, но по мере образования частиц металла реакция принимает каталитический характер, и скорость ее возрастает с увеличением поверхности осадка.

Для стабилизации раствора в него вводят: 1) комплексообразующие вещества (лиганды), которые обеспечивают образование прочных комплексов с ионами металла. С увеличением прочности комплекса скорость реакции взаимодействия ионов металла с восстановителем уменьшается; 2) вещества, создающие определенное значение рН (щелочи или кислоты, буферизирующие добавки); 3) стабилизаторы – специальные вещества, которые в малых концентрациях (1–100 мг/л) значительно повышают стабильность раствора.

Наибольшее распространение в промышленности получили два процесса: химическое никелирование, который во многих случаях успешно конкурирует с электрохимическим никелированием, и химическое меднение, которое используют в производстве печатных схем, для покрытия магнитных лент, стекла и т.д. Остановимся более подробно на каждом из этих процессов.

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Раствор для химического никелирования содержит соль никеля, гипофосфит в качестве восстановителя, лиганды для связывания ионов никеля в прочные комплексы и стабилизирующие добавки. Эти растворы могут быть как кислыми, так и щелочными.

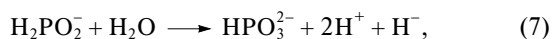
Какова же химическая картина процесса восстановления ионов никеля на поверхности металла? Прежде чем ответить на этот вопрос, рассмотрим общие представления относительно механизма химического восстановления металлов. Главный вопрос, который возникает при изучении механизма химического осаждения металлов: какова роль поверхности металла в реакции окисления восстановителя и восстановления ионов металла? Существуют несколько подходов к объяснению роли поверхности при химическом осаждении металлов. Согласно одному из них (химический механизм), на каталитической поверхности при адсорбции восстановителя отщепляется водород или гидрид-ион, который непосредственно и восстанавливает ионы металла. В рамках другого подхода используются представления о протекании на поверхности металла отдельных электрохимических реакций. Восстановитель окисляется, а ионы металла восстанавливаются, при этом восстановитель и окислитель обмениваются электронами через поверхность металла. Это

так называемый электрохимический механизм. В этом случае отсутствует непосредственный контакт между окислителем и восстановителем, обмен электронами между ними не происходит. Аналогичным образом объясняется процесс коррозии металлов.

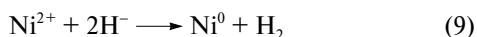
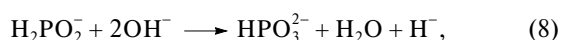
Возможен и другой механизм. Ионы металла образуют комплекс с лигандами разной природы, одним из которых является восстановитель. На поверхности металла-катализатора протекает внутримолекулярный процесс окисления–восстановления комплекса, и восстановитель отдает электроны иону металла – комплексообразователю.

Перейдем к рассмотрению механизма химического восстановления никеля. Согласно начальным воззрениям, восстановителем ионов никеля является атомарный водород, который образуется при взаимодействии гипофосфита с водой на поверхности металла. Позднее предполагалось, что ионы никеля восстанавливаются гидрид-ионами, которые образуются из водорода, непосредственно связанного с фосфором в гипофосфит-ионе согласно уравнениям:

в кислой среде

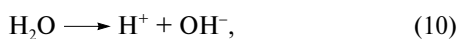


в щелочной среде

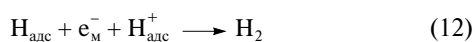


В настоящее время развиты новые представления о механизме процесса химического никелирования. Гипофосфит-ион H_2PO_2^- представляет собой искаженный тетраэдр, в центре которого находится атом фосфора, а в вершинах тетраэдра – два атома кислорода и два атома водорода. Адсорбция гипофосфит-иона на никелевой поверхности и образование ковалентной связи между атомами водорода гипофосфит-иона и поверхностью металла приводят к ослаблению связи Р-Н и последующему отрыву атома водорода от гипофосфит-иона. Место атома водорода занимает гидроксо-группа молекулы воды, благодаря чему гипофосфит-ион превращается в фосфит-ион.

Рассмотренный процесс описывают уравнениями:



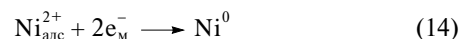
Образующийся в результате реакции электрон ($e_{\text{м}}^-$) и адсорбированный атом водорода ($\text{H}_{\text{адс}}$) взаимодействуют с протоном:



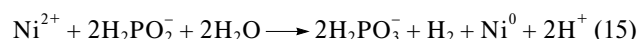
Суммарную реакцию взаимодействия гипофосфит-иона с водой можно представить уравнением



В результате реакции (11) высвобождаются электроны, которые сообщают поверхности металла отрицательный заряд. Благодаря этому ионы Ni^{2+} , находящиеся в растворе, восстанавливаются на поверхности металла:



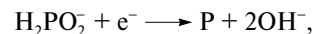
Суммарную реакцию восстановления ионов Ni^{2+} гипофосфит-ионами можно представить уравнением



Согласно приведенным данным, восстановление ионов Ni^{2+} протекает по электрохимическому механизму. Однако многочисленные исследования свидетельствуют, что восстановление ионов Ni^{2+} протекает как по электрохимическому, так и химическому механизму.

Из уравнения реакции (15) следует, что процесс химического осаждения никеля сопровождается выделением водорода. Действительно, одним из признаков протекания процесса химического никелирования является выделение водорода.

Одновременно с восстановлением ионов Ni^{2+} всегда протекает реакция восстановления гипофосфит-иона до элементарного фосфора:



который включается в никелевое покрытие. По данным многих исследователей, известно, что содержание фосфора в покрытии составляет 5–10% и зависит от pH раствора никелирования.

Благодаря включению фосфора химически осажденный никель более стоек к агрессивным средам. Так, например, выпарные трубы щелочных кипятильников, которые используются на заводах по производству алюминия, защищают от коррозии химически осажденным никелем.

В заключение приведем составы растворов химического никелирования, которые можно использовать для демонстрации в школьной лаборатории процесса никелирования деталей из черных и цветных металлов.

Раствор 1. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 10–25 г/л, CH_3COOH (98%) – 6,2–6,5 мл/л, тиомочевина NH_2CSNH_2 – 0,002–0,003 г/л, температура 92°C.

Раствор 2. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 45 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 45 г/л, NH_4Cl – 50 г/л, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ – 45 г/л, $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л, NH_4OH (25%) до pH 8–9, температура 75–92°C.

Растворы готовят следующим образом. В подогретой до 50–60°C дистиллированной воде растворяют соль никеля и вводят в первый раствор соль ацетата натрия, во второй цитрат натрия и хлорид аммония. Затем в первый раствор добавляют уксусную кислоту, а во второй раствор — аммиак до устойчивой синей окраски раствора (благодаря реакции комплексообразования ионов Ni²⁺ с аммиаком), что соответствует pH 8–9. Гипофосфит натрия вводится в раствор непосредственно перед никелированием. Стабилизирующая добавка (тиомочевина) также вводится в раствор перед никелированием образцов.

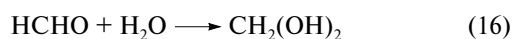
ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

Восстановление ионов Cu²⁺ формальдегидом с целью получения медных зеркал на стекле известно с конца XIX века. Широкое распространение этот процесс получил только в наше время для изготовления простых и многослойных печатных схем, при металлизации пластмасс, изготовлении медных зеркал и для других целей.

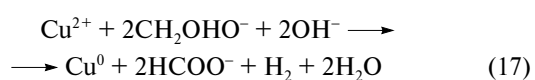
В растворах химического меднения в качестве восстановителя используют в основном формальдегид, являющийся единственным восстановителем, который катализирует реакцию восстановления ионов Cu²⁺ при комнатной температуре. Можно применять и другие восстановители, например гипофосфит, гидразин, но их восстановительная способность проявляется лишь при повышенной температуре. Это ограничивает широкое использование на практике.

Формальдегид является хорошим восстановителем ионов Cu²⁺ лишь в щелочной среде. Поэтому на практике для химического меднения используют щелочные растворы. Для того чтобы исключить выпадение в осадок гидроксида меди, в них вводят лиганды, связывающие ионы Cu²⁺ в прочный комплекс. В качестве лигандов используют оксалаты, аммиак, глицерин, но чаще всего применяют соль винной кислоты (тарtrat калия, натрия) или динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (техническое название трилон Б).

В водных растворах формальдегид находится в виде гидрата метиленгликоля



Метиленгликоль диссоциирует в щелочной среде с образованием аниона метиленгликоля CH₂(OH)O⁻, который восстанавливает ионы Cu²⁺. Поэтому процесс химического осаждения меди формальдегидом описывают суммарной реакцией

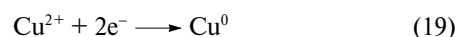


Многочисленные исследования, проведенные как в нашей стране, так и за рубежом, позволили предположить, что процесс химического восстановления ионов Cu²⁺ может протекать как по химическому, так и электрохимическому механизму.

Согласно электрохимическому механизму, реакцию восстановления Cu²⁺ формальдегидом можно представить как результат одновременного протекания на медной поверхности независимых электродных реакций: анодного окисления формальдегида



и катодного восстановления ионов Cu²⁺



Электроны, возникающие при окислении формальдегида, через медную поверхность передаются ионам Cu²⁺, восстанавливая их до металлического состояния.

Химический механизм восстановления ионов Cu²⁺ предполагает дегидрогенизацию формальдегида на медной поверхности и образование молекулярного или атомарного водорода либо гидрид-ионов, которые являются донорами электронов для ионов Cu²⁺. Не исключается возможность непосредственного контакта комплексов меди и формальдегида и перенос электронов от восстановителя на комплекс.

Ан.М. Кузнецовым на основе квантово-механической теории переноса заряда в полярных средах дано объяснение каталитического влияния проводящей поверхности на реакцию электронного переноса. Показано, что электронный перенос осуществляется с меньшими затратами энергии, если восстановитель и ион окислителя локализуются вблизи металлической поверхности, а не в объеме раствора. Например, для редокс-пары иона метиленгликоля и комплекса Cu²⁺ с этилендиаминтетраацетат-ионом ([CuEDTA]²⁻), которые можно условно представить в виде частиц, шаровой формы диаметром 0,18 и 0,50 нм, энергия активации переноса электронов от восстановителя к окислителю при контакте с металлической поверхностью значительно меньше энергии активации для этой же реакции в объеме раствора (рис. 1).

Из квантово-химических расчетов следует, что при адсорбции аниона метиленгликоля на медную поверхность переносится почти один электрон. Все это говорит о том, что при адсорбции более вероятен перенос электрона на комплексный ион через проводящую металлическую поверхность, то есть реализуется электрохимический механизм.

Растворы химического меднения менее устойчивы, чем растворы химического никелирования, поэтому актуальна проблема стабильности растворов химического меднения и их многообразного использования.

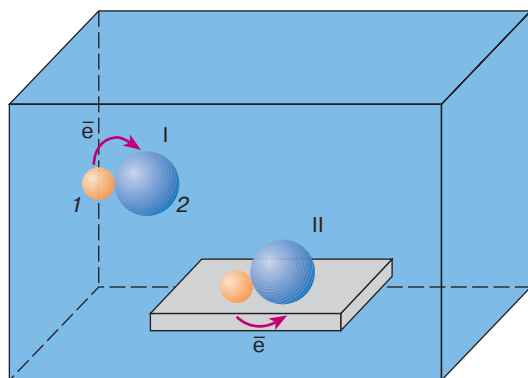


Рис. 1. Перенос электронов от восстановителя непосредственно к окислителю в объеме раствора (I) и перенос электронов через металлическую поверхность (II); 1 – ион метиленгликоля, 2 – комплекс $[\text{CuEDTA}]^{2-}$

Нами разработан раствор для химического меднения, содержащий *трис*-(оксиметил)аминометан. Это вещество, нетоксичное и экологически безопасное, увеличивает стабильность раствора в 2–3 раза.

В школьной лаборатории для нанесения медного покрытия на металлическую поверхность или диэлектрики учащиеся могут использовать раствор состава (в г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 10; NaOH – 10; тартрат калия-натрия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 50; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 2; тиомочевина NH_2CSNH_2 – 0,001; тиосульфат или гипосульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,0005; формальдегид CH_2O (40%) – 25 мл/л.

Раствор готовят следующим образом: в одной порции воды растворяют сульфат меди и хлорид никеля, в другой – тартрат калия-натрия, карбонат натрия и гидроксид натрия. Приготовленные растворы смешивают и вводят тиомочевину или гипосульфит натрия в виде раствора. Формалин вводят перед началом меднения. Перед нанесением покрытия образцы должны быть подготовлены описанным ранее способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
2. Кузнецов Ан.М. // Электрохимия. 1991. Т. 27, № 11. С. 1516–1521.
3. Петрова Т.П., Рахматуллина И.Ф., Шапник М.С. // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 4. С. 410–413.

Рецензент статьи Б.Д. Сумм

* * *

Тамара Петровна Петрова, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Казанского государственного технологического университета. Область научных интересов – химия и электрохимия комплексов, химическое осаждение металлов. Автор более 140 научных и методических работ, одного изобретения.