

COMPLEXES IN GALVANOTECHNICS

M. S. SHAPNIK

Some data concerning the history of discovery of galvanotechnics are reported in this paper. The role of complexing and the mechanism of reduction of complex ions occurring at electrodeposition processes are discussed. The relationship between characteristics of galvanic plates and their applications is demonstrated in detail.

Приведены некоторые сведения из истории открытия гальванотехники. Рассмотрена роль комплексообразования и механизма восстановления комплексных ионов при получении гальванических покрытий. Показана взаимосвязь между свойствами и областями использования гальванических покрытий.

© Шапник М.С., 1996

КОМПЛЕКСЫ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

М. С. ШАПНИК

Казанский государственный технологический университет

ВВЕДЕНИЕ

Начало новой науки, родившейся от взаимной “любви” химии и электричества, было положено двумя итальянцами – Луиджи Гальвани и Алессандро Вольта. Соответственно, она получила название – электрохимия. Союз химии и электричества является естественным, ибо электрическую энергию можно получить в результате проведения химических реакций и, наоборот, используя электрический ток, можно превратить одни вещества в другие. Это не удивительно, ибо и в химии, и в электричестве действующие лица одни и те же: заряженные частицы – электроны и ионы.

Электрохимия – это наука, в которой прекрасно сочетаются теоретические исследования с решением практических задач. Она внесла значительный вклад в теорию таких важных для практики процессов, как гальванотехника, использование химических источников тока, гидрометаллургия, электролиз органических и неорганических веществ, предотвращение коррозии металлов и другие.

Гальванотехника включает в себя два направления – гальваностегию и гальванопластику, каждое из которых решает свои специфические задачи. Различие между ними заключается в том, что в гальваностегии получают тонкие металлические пленки (0,1 – 60 мкм), прочно сцепленные с основой. В гальванопластике задача обратная – получение пленок значительной толщины (до нескольких миллиметров) и их полное отделение от катодной основы.

Металлические покрытия используют для защиты машин и аппаратов от коррозии, одновременно они придают изделиям привлекательный внешний вид. Вот почему некоторые виды металлических покрытий называют защитно-декоративными. Другая роль металлических покрытий заключается в том, что они могут менять свойства поверхности изделий. Речь идет о таких свойствах, как электропроводимость, магнитные и оптические свойства, твердость, пластичность, жаропрочность, износостойчивость и другие. Появился специальный термин – функциональная гальванотехника.

Значительную роль в получении покрытий с необходимыми свойствами играет состав электролита и режим электролиза. До недавнего времени (и нередко сейчас) подбор электролитов для осаждения металлов основывался на интуиции исследователя и практическом опыте технологов. Искусство

электроосаждения металлов значительно опережало понимание механизма процесса получения покрытий. Это не удивительно, ибо осаждение металлов из водных электролитов — довольно сложный, многостадийный, гетерогенный процесс. Решение такой сложной задачи возможно только на стыке различных научных дисциплин. Академик Я.М. Колотыркин отмечал, что “прогресс в развитии теоретической и прикладной электрохимии в ближайшее десятилетие будет связан с развитием идеи Д.И. Менделеева о важности учета химических взаимодействий для понимания электрохимических явлений”. В этом плане трудно переоценить значение эффектов комплексообразования для решения задач гальванотехники. Речь идет не только о том, что в водных электролитах, которые преимущественно используются в гальванотехнике, разряд идет из комплексных ионов. Ведь для регулирования роста катодного осадка широко используют поверхностно-активные добавки, которые в объеме электролита не образуют комплексные соединения. Однако, адсорбируясь на поверхности электрода, поверхностно-активные вещества (ПАВ), несомненно, формируют поверхностные комплексы. Эффекты поверхностного комплексообразования играют существенную роль в активном растворении анодов, что обеспечивает устойчивую работу гальванической ванны.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Скоро исполнится 200 лет как была создана гальваническая батарея (1800 г.), вошедшая в историю под названием “вольтова столба”. А в 1801 году в г. Потсдаме родился Морис Герман, который стал академиком Петербургской Академии наук и вошел в историю под именем Бориса Семеновича Якоби. Он много времени и сил отдал усовершенствованию гальванических батарей. Его ум и энергия дали свои плоды. опыты, которые проводил Б.С. Якоби с целью усовершенствования гальванических батарей, привели в 1837 году к неожиданному открытию. При подготовке цилиндра гальванического элемента к очередному опыту он обнаружил микроскопические царапины, вогнутые на поверхности цилиндра и рельефные на поверхности отделенных листов меди, которые точно соответствовали друг другу. Так была открыта гальванопластика.

История науки и техники знает немало примеров случайных открытий. Однако, как писал Луи Пастер: “Не всякому помогает случай. Судьба одаривает подготовленные умы”. Именно таким оказался Б.С. Якоби. Открытая им гальванопластика довольно быстро нашла сферы применения от печатания бумажных денежных знаков до изготовления барельефов и статуй для Исаакиевского и Петропавловского соборов, Эрмитажа, Зимнего дворца и Большого театра в Москве. В 1867 году на Парижской всемирной выставке Б.С. Якоби был награжден Золотой медалью за достижения в области галь-

ванопластики. В наш ракетно-космический век перед гальванопластикой были поставлены новые задачи — изготовление объемных полых деталей и изделий, имеющих сложную геометрическую форму (сопла, волноводы и другие изделия). Наступил период ренессанса гальванопластики.

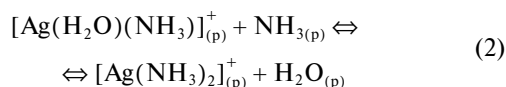
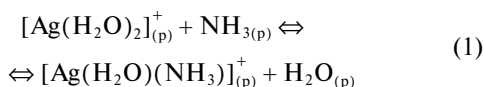
О КОМПЛЕКСАХ В РАСТВОРЕ

При проведении экспериментальных исследований по электроосаждению металлов Б.С. Якоби встретился с трудностями получения качественных компактных покрытий серебром. По совету профессора Петербургской медико-хирургической академии Н.Н. Зинина, впоследствии выдающегося представителя Казанской химической школы, Б.С. Якоби стал использовать для осаждения серебра водный раствор “двойной соли” иодидов калия и серебра. Так была решена проблема получения качественных осадков серебра. Сейчас мы ясно понимаем, в чем была причина успеха. Металлическое серебро осаждалось из иодидного комплекса состава $[AgJ_3]^{2-}$.

Наш рассказ о комплексах имеет одну цель — изложить некоторые сведения, необходимые для понимания, как восстанавливаются комплексы из растворов электролита при получении гальванического покрытия. Уже сама постановка задачи, а тем более ее решение, немислимы без детальных представлений о “жизни” комплексных ионов в растворах.

Так как большинство металлических покрытий получают из водных растворов, речь пойдет о водных электролитах. Ионы металлов Cu^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , In^{3+} , Cr^{3+} и многие другие в воде не существуют в изолированном виде. Они образуют с молекулами воды химические связи. Причем связь образуется между ионом металла и атомом кислорода молекулы воды, который выполняет функцию донорного атома. Каждый ион, в зависимости от его размера, заряда и строения электронной оболочки связывается со строго определенным числом молекул воды. Число частиц, связанных с ионом металла, называется координационным числом. Это определение справедливо для лигандов (частиц, непосредственно связанных с ионом металла), занимающих одно координационное место во внутренней сфере комплекса (H_2O , NH_3 , Cl^- и др.). В водных растворах ионы металлов находятся в виде аквакомплексов, имеющих определенную геометрическую структуру. Перечисленные выше ионы, за исключением серебра(I), координируют шесть молекул воды, то есть их комплексы имеют октаэдрическую структуру. Ионы серебра связаны с двумя или четырьмя молекулами воды, образуя аквакомплексы линейной или тетраэдрической структуры. При введении в электролит молекул или ионов, образующих более прочную химическую связь с ионом металла по сравнению с молекулами воды, происходит реак-

ция замещения, причем замещение молекулы воды идет ступенчато. Например:

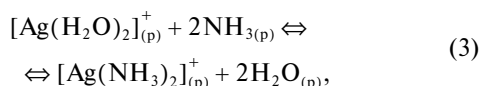


Константы равновесий (1) и (2), характеризующие устойчивость комплексов в растворе, называют константами образования (устойчивости):

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 1,59 \cdot 10^3;$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+[\text{NH}_3]} = 6,75 \cdot 10^3.$$

Здесь K_1 и K_2 – ступенчатые константы образования аминоккомплексов серебра(I). Общая константа устойчивости, согласно равновесию



имеет вид:

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,073 \cdot 10^7 \quad (\beta = K_1 \cdot K_2) \quad (4)$$

(в выражениях констант устойчивости опущены внутрисферные молекулы воды, а квадратные скобки характеризуют равновесную концентрацию ионов).

В растворах электролитов в зависимости от концентрации ионов металла, лиганда, кислотности (рН) образуются различные по составу комплексы. Зная константы устойчивости комплексов, можно рассчитать их процентное содержание в растворе. В качестве примера на рис. 1 приведена распределительная диаграмма для электролита меднения.

Значительное число комплексообразующих агентов содержит в своем составе два или более донорных атома. Такие соединения обычно выполняют функцию би- и полидентатных лигандов. Они образуют хелатные комплексы (“хелат” в переводе с греческого означает “клешня”). Эти лиганды “захватывают” комплексообразователь подобно тому, как рак своими клешнями захватывает жертву. Классическим примером таких лигандов является этилендиамин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ или, сокращенно, ЭДА) и этилендиамин-тетраацетат-ион ($(-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COO}-)_2$, или ЭДТА⁴⁻). При координации с ионом меди(II) эти лиганды занимают соответственно два и шесть координационных мест (рис. 2). Хелатные комплексы в растворах более устойчивы по сравнению с ком-

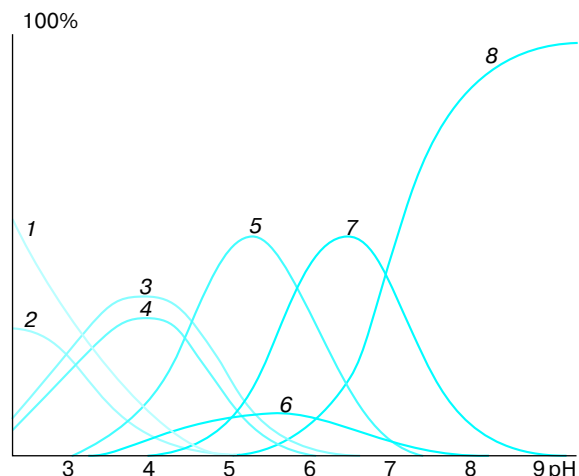


Рис. 1. Диаграмма распределения пиррофосфатных комплексов меди(II) от рН раствора, содержащего 0,001 М Cu(II) и 0,05 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 1 – $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 2 – $\text{CuH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$; 3 – $\text{CuHP}_2\text{O}_7^-$; 4 – $\text{CuH}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{3-}$; 5 – $\text{CuH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{4-}$; 6 – $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$; 7 – $\text{CuH}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$; 8 – $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$.

плексами, образованными с монодентатными лигандами при одинаковой природе донорных атомов.

Важную роль в гальванотехнике играют комплексы с разнородными лигандами. К комплексам с разнородными лигандами относят соединения, содержащие два или более различных лиганда. Способность к совмещению в одной координационной сфере различных по природе лигандов можно характеризовать константой присоединения. На основе проведенных нами исследований комплексов меди(II) составлена таблица совместимости различных лигандов (табл. 1), которую можно назвать матрицей совместимости. На пересечении столбцов и строк даны логарифмы констант присоединения соответствующих лигандов. Чем больше логарифм

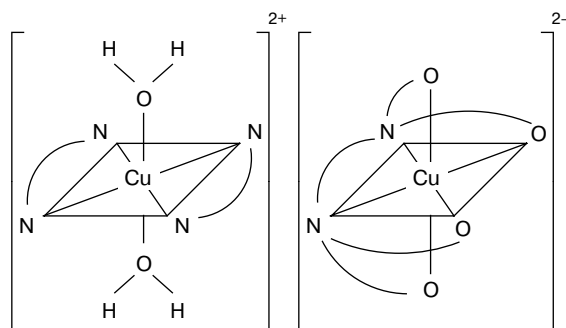


Рис. 2. Структура этилендиаминового и этилендиаминтетраацетатного комплексов меди(II). Указаны донорные атомы.

Таблица 1. Матрица совместимости лиганда. Значения логарифма константы присоединения лиганда L к комплексу Cu(II)L

L	L						
	H ₂ O	2H ₃ N	ЭДА	**МЭА	*SSA ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	ЭДТА ⁴⁻
H ₂ O	0,00	7,72	10,70	5,54	9,05	7,60	19,07
2H ₃ N	0,00	5,12	–	–	7,23	5,65	14,26
ЭДА	0,00	–	8,99	–	8,29	6,96	11,78
2ЭДА	0,00	–	–1,14	–	3,67	1,50	–
SSA ³⁻	0,00	5,90	9,94	–	6,81	–	–
2SSA ³⁻	0,00	3,51	–	–	–	–	–
P ₂ O ₇ ⁴⁻	0,00	5,72	10,06	–	–	4,85	–
ЭДТА ⁴⁻	0,00	2,90	3,41	1,21	–	–	–
МЭА	0,00	–	–	3,33	–	–	14,74

* SSA³⁻ – сульфосалицилат-ион (C₇O₆S³⁻).
 ** МЭА – моноэтаноламин (H₂N–(CH₂)₂–OH).

константы присоединения, тем лучше его совместимость с лигандом другой природы.

Незаполненные клетки табл. 1 могут быть обусловлены двумя причинами: отсутствием экспериментальных данных или несовместимостью этих лигандов в одной координационной сфере. Образование, например, комплекса [CuSSA₂ЭДА]⁴⁻ невозможно из-за того, что этилендиамин образует более прочную химическую связь с ионом Cu(II) и вытесняет сульфосалицилат-ион (SSA³⁻) из внутренней сферы. Совместимость лигандов связана с фундаментальной проблемой химии комплексных соединений, с проблемой взаимного влияния лигандов: транс-, цис- и ненаправленное влияние. Рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи. Другая характеристика комплексного иона в растворе связана со скоростью реакции замещения лигандов. В растворах постоянно идут процессы, связанные с “выходом” лиганда из координационной сферы в раствор и “приход” на это место лиганда той же природы из объема раствора, то есть идут реакции лигандного обмена. Лабильность аквакомплексов можно охарактеризовать “временем жизни” молекул воды в координационной сфере. Так, время жизни воды у [Cu(H₂O)₆]²⁺ и [Ni(H₂O)₆]²⁺ составляет соответственно 10⁻⁹ и 10⁻⁴ с. Следовательно, комплекс никеля по сравнению с Cu(II) более инертен. Термодинамические и кинетические характеристики комплексов в растворах имеют важное значение в реакциях их восстановления на катоде.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Путь превращения иона металла, находящегося в окружении лигандов, в атом кристаллической ре-

шетки металла катода не простой и довольно извилистый. На этом пути много преград, обусловленных различными трудностями, которые связаны с величиной отклонения потенциала электрода, находящегося под током, от равновесного или стационарного его значения ($\Delta E = E_{(i)} - E_{(i=0)}$). Величину ΔE в зависимости от природы процесса называют катодной или анодной поляризацией. Электрохимические реакции отличаются от химических тем, что их скорость зависит от потенциала электрода (поляризации).

Какие же стадии проходит комплексный ион в процессе превращения его в атом кристаллической решетки? Прежде всего, он должен попасть в зону реакции – в очень узкую область пространства вблизи поверхности электрода. Электростатическое поле катода способствует движению положительно заряженных частиц к поверхности электрода. Перемещение под действием поля называют миграцией. Однако число мигрирующих комплексных ионов мало, так как в электролитах содержится значительный избыток “посторонних ионов”, которые необходимы для повышения электропроводности раствора. Практически весь ток через раствор переносится этими ионами, которые в электрохимической реакции не участвуют. Основной способ доставки комплексных ионов к поверхности электрода происходит за счет молекулярной диффузии. В этом случае заряд комплексной частицы не имеет значения. Движущей силой молекулярной диффузии является понижение при электролизе поверхностной концентрации комплексных ионов по сравнению с объемной. Диффузия – довольно медленный процесс. Если скорость электродной реакции определяется скоростью доставки комплексных ионов к поверхности электрода, то возникают

затруднения, связанные с концентрацией, в этом случае доставка ионов является лимитирующей стадией всего электродного процесса.

Для интенсификации доставки реагентов в зону реакции можно воспользоваться идеей конвективного переноса, то есть переноса реагента вместе с движущейся средой. На практике раствор перемешивают механическими мешалками или путем циркуляции электролита. Однако это приводит к неравномерной концентрации ионов вблизи поверхности электрода, что можно избежать, используя дисковый вращающийся электрод (рис. 3). Электрод приводится во вращение вокруг оси, перпендикулярной плоскости диска, с помощью электродвигателя, позволяющего изменять число оборотов. При вращении электрода в электролите возникают жидкостные потоки, показанные стрелками на рис. 3. Поток жидкости устремляется к центру диска и под действием центробежных сил отбрасывается к периферии. Но линейная скорость вращения различных участков диска неодинакова, что приводит к равнодоступности всех точек на поверхности электрода, то есть к одинаковой толщине диффузионного слоя вблизи поверхности электрода. В этих условиях покрытие у краев и в центре диска осаждается равномерным слоем.

Допустим, что электродный процесс протекает на дисковом вращающемся электроде и скорость его вращения такова, что диффузионные ограничения практически отсутствуют, то есть плотность тока не зависит от скорости вращения. Может ли в этих условиях восстановление комплексного иона стать лимитирующей стадией электродного процесса?

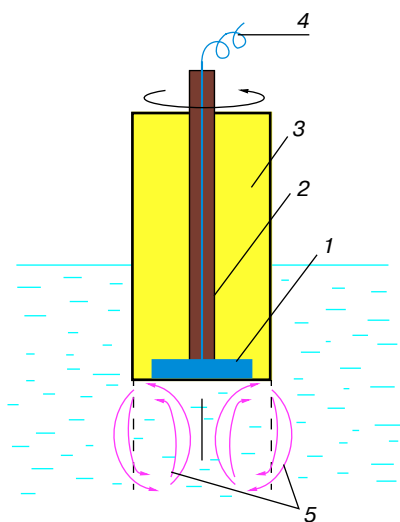


Рис. 3. Схема вращающегося дискового электрода: 1 – электрод; 2 – вал; 3 – изолирующая обойма (тефлон); 4 – токоотвод; 5 – направление движения электролита.

Ответ на этот вопрос имеет для гальванотехники принципиальное значение. Дело в том, что структура и свойства покрытий в значительной мере определяются скоростью восстановления комплексного иона. Чем медленнее идет восстановление, тем больше центров кристаллизации возникает на поверхности электрода. А это, в свою очередь, способствует получению покрытий хорошего качества мелкокристаллической структуры, равномерно распределенных по поверхности.

Многочисленные экспериментальные данные показали, что восстановление как катионных, так и анионных комплексов происходит с измеримой скоростью. Это говорит о том, что стадия разряда в определенной области потенциалов может стать лимитирующей и определять скорость электродного процесса. В этом случае скорость электродной реакции описывается соотношением, которое называют уравнением замедленного разряда. Возникает вопрос, о какой замедленности идет речь, если перенос электрона происходит за время, равное $10^{-15} - 10^{-16}$ с. Электрон действительно переносится от восстановителя (донора), функцию которого выполняет поверхность электрода (катод), к окислителю (акцептору) – комплексному иону, участвующему в электрохимической реакции, очень быстро. Но при одном непременном условии: энергетические уровни электрона донора (D) и акцептора (A) должны иметь близкие или равные значения.

Чтобы понять физическую картину явления, представим реакцию переноса электрона от донора к акцептору диаграммой (рис. 4), на которой представлена потенциальная энергия системы (электронные термы) как функция обобщенной координаты реакции. В начальном состоянии U_i электрон локализован на доноре – электроде, а в конечном U_f – на акцепторе – комплексном ионе. Координата реакции q отражает все структурные изменения реагента и растворителя. Переход электрона из начального равновесного состояния при координате реакции q_{oi} на

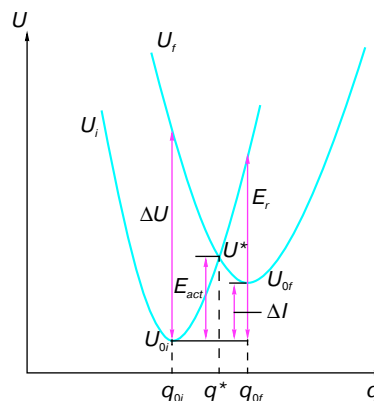


Рис. 4. Потенциальные кривые реакции переноса заряда.

кривую конечного состояния U_f требует значительной затраты энергии, равной ΔU . Она могла бы быть скомпенсирована или за счет внешнего источника энергии (в фотохимических реакциях – облучения светом с частотой $\Delta U/h$), или за счет изменения кинетической энергии движения ядер. Но ядра, масса которых значительно превосходит массу электронов, движутся в несколько тысяч раз медленнее их. Это приводит к тому, что электронный перенос происходит при неизменном положении ядер в пространстве. Отсюда следует, что перенос электрона, связанный с изменением энергии на величину ΔU , невозможен, так как это привело бы к нарушению закона сохранения энергии. Иная ситуация наблюдается при координате реакции q^* в области пространства, где пересекаются кривые U_i и U_f . Энергии начального и конечного состояний выравниваются и переход электрона происходит практически без изменения энергии. Весь вопрос в том, как достигается выравнивание энергетических уровней начального и конечного состояний электрона. Основным источником энергии, который способствует этому, являются тепловые флуктуации растворителя. Достижение переходного состояния системы q^* требует затраты энергии активации, равной $E_{act} = U^* - U_{0i}$. Эта энергия связана со структурной перестройкой реагента (внутрисферная энергия реорганизации) и перестройкой растворителя при формировании переходного состояния (внешнесферная энергия реорганизации), что может быть представлено соотношением:

$$E_{act} = (E_r + \Delta I)^2 / 4E_r, \quad (5)$$

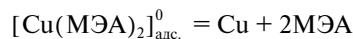
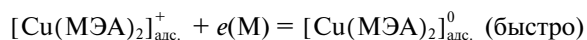
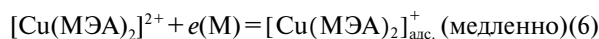
где E_r – суммарная энергия реорганизации системы, ΔI – тепловой эффект реакции.

Большой вклад в разработку теории переноса заряда в полярных растворителях внесли лауреат Нобелевской премии Р. Маркус, отечественные исследователи В.Г. Левич, Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов и др. Сравнительно недавно японские исследователи на основе компьютерного моделирования получили доказательство флуктуационной природы энергии реорганизации. Они оценили значение неравновесной энергии флуктуации воды, которое сопоставимо с энергией реорганизации при переносе электрона.

На основе теории переноса заряда стал понятен наблюдаемый в эксперименте стадийный перенос электронов. Так как энергия реорганизации растворителя пропорциональна квадрату переносимого заряда, то одноэлектронный перенос происходит с меньшей энергией активации, чем перенос всех электронов в одном акте. Теория позволяет обоснованно выбирать комплексы для целей гальванотехники. При осаждении металлов часто приходится иметь дело с лигандами больших размеров. Однако величина внешнесферной энергии реорганизации уменьшается с увеличением размера комплексного иона, что может привести к уменьшению энергии активации и ухудшению качества покрытия. В этом

случае следует выбирать лиганды, образующие более прочные связи с центральным атомом, что приводит к росту внутрисферной части энергии реорганизации. Так, например, энергия активации разряда этилендиаминового комплекса меди(II) почти в два раза превосходит энергию активации разряда меньшего по размеру аквакомплекса $Cu(II)$. Хорошо известно, что этилендиаминовые электролиты меднения позволяют получать покрытия высокого качества мелкокристаллической структуры.

Изучение механизма электродных реакций показало, что во многих случаях в электрохимической стадии участвует комплексный ион, который по составу и структуре отличается от комплекса, преобладающего в объеме раствора электролита. Это свидетельствует о наличии предшествующей разряду химической стадии, которая связана чаще всего с частичной диссоциацией комплекса. Например, в моноэтаноламиновом электролите меднения при pH 9 преобладает комплекс состава $[Cu(MЭА)_3]^{2+}$, а электрохимически активной формой (ион, непосредственно участвующий в акте восстановления), является ион $[Cu(MЭА)_2]^{2+}$. Переносу заряда предшествует химическая реакция отщепления одного лиганда:



В некоторых системах химическая стадия может определять скорость всего электродного процесса, то есть стать лимитирующей. В этом случае речь идет о поляризации реакции. В гальванотехнике же используют главным образом лабильные комплексы. В электролитах, основу которых составляют такие комплексы, предшествующая реакция протекает быстро. Восстановление комплексных ионов может проходить по разным механизмам: внешнесферному, когда комплексный ион образует водородную связь с молекулами воды, адсорбированными на поверхности электрода, или внутрисферному, когда лиганды комплекса образуют химическую связь непосредственно с поверхностными атомами металла электрода. Возможен также случай образования связи центрального атома комплекса с поверхностью электрода. И, наконец, затруднения могут быть связаны с построением новой фазы, что обуславливает возникновение поляризации кристаллизации.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В гальванотехнической практике широко представлен процесс меднения. Медные покрытия используют для решения функциональных задач в

различных областях техники благодаря уникальным свойствам металлической меди — хорошей электро-, теплопроводности и высокой пластичности.

Металлическая медь химически активна, особенно к оксидам углерода (CO_2) и серы (SO_2), содержащимся в атмосфере, что не позволяет использовать медные покрытия для защиты стальных изделий от коррозии. В этом случае защиту от коррозии и товарный вид изделия обеспечивает трехслойное покрытие медь—никель—хром. Медь в этом трехслойном "пироге" играет существенную роль. Она наносится непосредственно на сталь и обеспечивает надежное сцепление с основой всего трехслойного покрытия. Чтобы никелевый слой надежно защищал стальное изделие от коррозии, медный подслои должен быть практически беспористым. В противном случае возникает гальваническая пара железо—никель. Кроме того, беспористый медный слой выполняет функцию барьера на пути проникновения водорода, который выделяется совместно с никелем и хромом в металл основы самого изделия. Тем самым медный подслои предохраняет от водородной хрупкости, которая может привести к нежелательным аварийным последствиям при эксплуатации таких изделий и конструкций.

Беспористые медные покрытия используют для защиты отдельных участков стальных изделий от цементации. Цементацию проводят с целью упрочнения поверхностного слоя стальных изделий. Стальное изделие подвергают термической обработке в атмосфере метана при температуре 920 — 950°C. В этих условиях атомарный углерод, который образуется при разложении метана, насыщает поверхность металлического изделия. При большой скорости охлаждения (закалке) в поверхностном слое образуется твердый раствор углерода в железе, обладающий высокой твердостью и износоустойчивостью.

Особый интерес представляет использование медных покрытий благодаря их высокой электропроводности. Приведем уникальный пример, где используется это свойство меди. Для ускорителей элементарных частиц требуются сверхмощные магниты, которые создают на основе сверхпроводящих сплавов. Такие сплавы изготавливают из интерметаллических соединений ниобия с алюминием, германием или оловом. По сверхпроводящему кабелю текут очень большие токи. При нарушении сверхпроводимости по каким-либо причинам возможно выделение большого количества тепла, создается аварийная ситуация, которая может привести к взрыву. Если же на провод из сверхпроводника нанести медное покрытие, то при нарушении сверхпроводимости ток потечет по медному слою и аварийная ситуация естественным образом будет устранена. Во всех перечисленных случаях используются беспористые медные покрытия.

Замещение молекулы воды аквакомплекса меди(II) на лиганды, образующие более прочную хи-

мическую связь с ионом меди, приводит к изменению равновесного потенциала электрода и области потенциалов осаждения металлов, что, в свою очередь, влияет на условия адсорбции лигандов и самих комплексных ионов. Эти эффекты оказывают значительное влияние на микроструктуру получаемых покрытий. Предложенный нами этилендиамин-пирофосфатный электролит, в котором образуются комплексы меди(II) с разнородными лигандами (табл. 1), позволяет сместить потенциал осаждения меди в область значений, при которых хорошо адсорбируется этилендиамин. В этих условиях получают практически беспористые медные покрытия (табл. 2).

Изменение свойств покрытий в значительной степени зависит от включения в них неметаллических компонентов: кислорода, водорода, углерода, азота, фосфора и других. Можно сказать, что гальваническое покрытие представляет собой некую композицию, а не химически чистый металл. Для придания покрытию определенного спектра свойств в него вводят специальные добавки. Например,

Таблица 2. Пористость медного покрытия в зависимости от природы разряжающегося комплекса и режима электролиза

Комплексный ион	Плотность тока j , А/м ²	Время электролиза τ , мин	Толщина покрытия, мкм	Число пор на 1 м ²
[Cu(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	60	60	6,3	52 · 10 ⁴
	120	40	7,8	45 · 10 ⁴
[Cu(ЭДА)] ²⁺	60	60	6,5	12 · 10 ⁴
	120	40	9,0	8 · 10 ⁴
[Cu(P ₂ O ₇)ЭДА] ²⁻	60	40	5,0	Нет
	120	40	8,0	Нет

благоприятное влияние на коррозионную стойкость никелевых покрытий оказывает включение фосфора. Коррозионная устойчивость никелевых покрытий имеет важное значение, так как их используют для защиты от коррозии емкостей для захоронения радиоактивных отходов с гарантийным сроком эксплуатации не менее пятидесяти лет. Высокой коррозионной устойчивостью обладают композиционные электрохимические покрытия, которые содержат в своем составе мелко- или ультрадисперсные частицы оксидов, нитридов, карбидов различных тугоплавких металлов. Большие перспективы можно ожидать при включении в покрытие ультрадисперсного алмазного порошка.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Кудрявцев Н.Т.* Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия, 1979.
2. *Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Витиня И.А.* Комплексные электролиты в гальванотехнике. Рига: Лиесма, 1978.
3. *Кравцов В.И.* Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985.
4. *Шапник М.С.* Квантово-химический подход к исследованию электродных процессов осаждения и анодного растворения металлов. / Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2.
5. *Елинек Т.В.* Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1990 – 1991 г.г. / Гальванотехника и обработка поверхности. Т. 1. № 3 – 4. 1992.

6. *Елинек Т.В.* Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1992 – 1993 г.г. / Гальванотехника и обработка поверхности. Т. 3. № 2. 1994.

* * *

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; теоретические проблемы гальваностегии. Автор 230 научных и методических работ, имеет 5 авторских свидетельств.