

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ СООСАЖДЕНИИ С МЕДЬЮ

*Казанский государственный медицинский университет,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Татарстан, Россия*
**Казанский государственный технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Татарстан, Россия*

Композиционные гальванические покрытия позволяют получать материалы с заданными свойствами путем включения в осадок на стадии гальванического осаждения металлов различных частиц с варьируемой степенью их дисперсности.

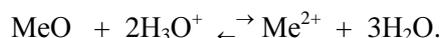
Главными факторами, определяющими соосаждение дисперсных частиц с осаждаемым металлом, являются их поверхностные свойства в самом широком смысле этого слова. Поверхностные свойства частиц формируются под воздействием природы металла, состава электролита, степени дисперсности частиц и энергетики взаимодействия жидкости с твердым телом. Оценка вклада последнего эффекта в суммарный процесс образования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) требует учета гидрофильности и гидрофобности дисперсных частиц (ДЧ) и величины адгезии их к твердой поверхности. В настоящем сообщении приводятся результаты оценки влияния некоторых поверхностных характеристик частиц “второй фазы” на процесс образования КЭП.

Все исследования поверхностных свойств ДЧ проводились в разбавленных (модельных) растворах. В качестве электролитов (г/л) были выбраны:

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200; H_2SO_4 (98%) – 50; pH = 0,8.
2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250; ПЭПА – 20.
3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20; Na_2SO_4 – 140; трилон Б – 40;
 H_3BO_3 – 25; pH = 5,4.

Частицами второй фазы служили: Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , CrB_2 . Использовались фракции со степенью дисперсности 0,5–7 мкм. Концентрация составляла 30–40 г/л, степень разбавления 100.

Электрофоретическая подвижность (ЭФП) определялась при наложении разности потенциалов [1]. Возникновение зарядов различного знака ДЧ объясняется протеканием на поверхности оксидов одной из двух реакций [2]:



Подтверждением этому служат полученные нами данные, приведенные в табл. 1, где указаны знаки зарядов дисперсных частиц для электролитов разного состава и величины потенциалов в трилонатном электролите меднения.

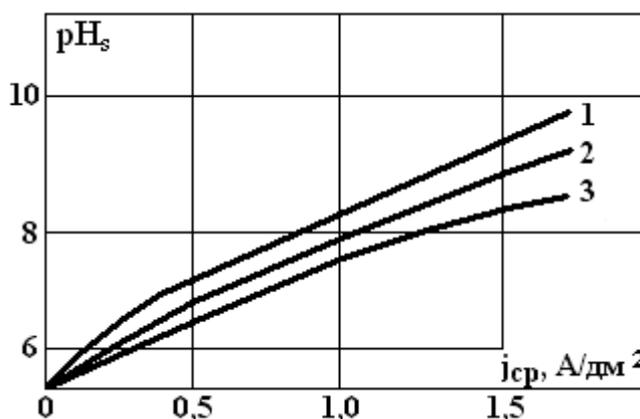
Изменение заряда или перезарядку частиц дисперсной фазы можно объяснить проявлением так называемого “суспензионного эффекта” [3]. Знак “суспензионного эффекта” соответствует знаку заряда взвешенных частиц, величина же его является функцией концентрации ДЧ, степени их дисперсности, плотности электрического заряда и концентрации самого электролита.

Из результатов, табл. 1 видно, что знак заряда одних и тех же частиц и потенциал меняются как от состава и природы электролита, так и от величины pH. Последняя может существенно влиять на поверхностные характеристики ДЧ, тем более, что в процессе электролиза происходит его возрастание в околочатодном пространстве (см. рисунок). Возрастание pH влияет и на электрокинетические свойства частиц второй фазы и их адгезию к катодной поверхности. Поверхностные свойства частиц (в частности, SiO_2) могут резко изменяться и небольшими количествами *d*-элементов, способных к

гидролизу. Так, в интервале рН 6–10 присутствие в растворе ионов Cu^{+2} с концентрацией порядка 10^{-4} моль/л меняет отрицательный знак заряда поверхности частиц SiO_2 на положительный, что можно объяснить существенным вкладом хемосорбционных процессов, протекающих с участием силональных групп (SiOH) и силоксановыми связями поверхности SiO_2 .

Таблица 1. Знаки зарядов и ξ – потенциал оксидов в электролитах

Частицы дисперсной фазы	H_2O рН = 6,9	Модельный электролит, рН = 5,4	№ 1 Электролит меднения, рН = 0,8	№ 3 Электролит меднения рН = 0,8	ξ – потенциал в электролите меднения № 3, мВ
Cr_2O_3 Al_2O_3	(–)	(–)	(–)	(–)	+4,48
SiO_2	(+)	(+)	(–)	(–)	–8,43
CrB_2	(–)	(+)	нет	(+)	+9,33
TiO_2	(–)	(–)	нет	(–)	+7,69
	(–)	(–)	(+)	(–)	–11,5



Изменение pH_s ОКП в процессе получения КЭП в зависимости от режима электролиза (электролит 3). 1 – постоянный ток; 2 – периодический при $\beta = I_m^k/I_m^a = 2,3$; 3 – периодический при $\beta = 3$.

С целью определения вклада адсорбционных эффектов в поверхностную плотность заряда ДЧ и количественной оценки скорости доставки частиц к электродной поверхности путем электрофореза и электроосмоса была изучена адсорбция трилонатных комплексов меди дисперсными частицами методом ИКС. Изменение концентрации комплексов меди в присутствии Cr_2O_3 приведено в табл. 2.

Таблица 2. Изменение объемной концентрации трилонатных комплексов Cu(II) в присутствии частиц Cr_2O_3

Концентрация Cr_2O_3	C_0 , моль/л исх.	C_p , моль/л равнов.	$\frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%$
0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0
50	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	15
100	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	25
150	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	28
200	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	30

Согласно теории Лэнгмюра [4] на любой поверхности имеется определенное число центров адсорбции. Как следует из табл. 2, удельная поверхность ДЧ достаточно велика, о чем свидетельствует поглотительная способность, выраженная в виде относительного изменения концентрации от 15 до 30% (см. табл. 2). Важную роль при этом могут играть геометрические факторы поверхности ДЧ – пористость и шероховатость, а также способы получения оксидов и их предварительная подготовка.

Строение плотной части двойного слоя объемной фазы мало зависит от напряженности внешнего поля и при концентрациях электролита от 0,01 до 1,0 моль/л и по данным работы [5] толщина плотной части может оцениваться $\sim 10^{-6}$ см, следовательно, скорость диффузиофореза перемещения ДЧ к поверхности катода будет $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ мкм/с. Сравнительные результаты скоростей перемещения ДЧ в модельном электролите – суспензии приведены в табл. 3.

Таблица 3. Скорость перемещения частиц ДЧ в модельном электролите – суспензии.

Природа ДЧ	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
Средний радиус, мкм	3,38	0,94	5,74
Фактор перемещения частиц	Скорость перемещения частиц среднего радиуса, мкм/с		
1. седиментация	0,99	0,147	0,134
2. диффузиофорез	$1,13 \cdot 10^{-2}$	—	$0,527 \cdot 10^{-2}$
3. электроосмос	$3,47 \cdot 10^3$	—	$4,48 \cdot 10^3$

Представленные данные позволяют сделать вывод о преимущественном влиянии электроосмотической составляющей на доставку частиц к катоду. В реальных условиях электролиза траектории движения частиц дисперсной фазы ДЧ, порождаемые воздействием этого фактора, имеют решающее значение. При малой скорости потока и небольшом расстоянии между электродами фактор переноса ДЧ из объема раствора к катоду резко увеличивается с повышением скорости потока. Влияние гидродинамического фактора имеет определенный предел, так как при значительных скоростях потока включение ДЧ в осадки будет уменьшаться за счет их смыывания с поверхности растущего осадка.

При содержании в электролите трилона Б в количестве, равном стехиометрическому по конкретному трилонатному комплексу, ионы металла при рабочих значениях pH раствора существуют в форме комплексного иона $[CuY]^{2-}$, константа нестойкости которых $\sim 10^{-18} - 10^{-19}$ [6]. При адсорбции ионов такого состава на поверхности ДЧ помимо электростатического взаимодействия (диполь-дипольного) возможно образование связи по донорно-акцепторному механизму и возникновение адсорбционно-индуцированного заряда на частицах.

Исходя из таких предпосылок по количественной оценке адсорбции ионов на поверхности ДЧ, был рассчитан вклад адсорбционной составляющей в величину поверхностной плотности заряда одиночной частицы среднего радиуса. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Вклад адсорбции комплексных ионов и лигандов в величину поверхностной плотности заряда ДЧ в модельном электролите

Природа ДЧ	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
Средний радиус, мкм	3,38	0,94	5,74
Модельный электролит № 3	Заряд поверхности, мкКл/м ²		
	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$

На величину и знак заряда поверхности ДЧ существенное влияние оказывает и концентрация электролита. При увеличении концентрации электролита происходит сильное сжатие диффузной части двойного электрического слоя частиц. При этом потенциал принимает небольшие значения, в результате этого может измениться и знак заряда частиц как за счет внедрения в адсорбционную часть двойного слоя ионов Cu^{2+} , так и за счет хемосорбции соединений, играющих роль ПАВ, увеличивающих агрегативную устойчивость и стабильность суспензий. Изменение pH_s ОКП (подщелачивание) в процессе электролиза может повлиять на состав комплексных ионов, что также изменит величину и знак заряда поверхности [7].

В заключение можно отметить, что адсорбция комплексных ионов и лигандов оказывает положительное влияние на стабильность электролитов-суспензий за счет создания адсорбционно-сольватационного барьера на поверхности частиц, препятствующего коагуляции ДЧ в объеме электролита и на электроде. Поверхностные свойства ДЧ играют, таким образом, определяющую роль при формировании КЭП [8]. Знание и сопоставление количественных характеристик поверхностных свойств ДЧ в электролитах позволяет прогнозировать соосаждаемость частиц различной природы с металлами при формировании КЭП с заданными функциональными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Духов С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и поли-электролитах. М., 1972.
2. Кокарев Г. А., Колесников В.А. // Тр. МХТИ, 1981. Вып. 117. С. 18–32.
3. Черноборезский Ю.М., Зубкова С.Н., Усанова С.Д. // Коллоидный журнал. 1975. Т. 27. № 5. С. 780–783.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1975.
5. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., 1967.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.
7. Темкин М.М. // Журнал физ. химии. 1941. Т. 15. № 3. С. 296–300.
8. Давлиев М.Н., Абдуллин И.А., Головин В.А. // Защита металлов. 1989. Т.26. № 5. С. 868–870.

Поступила 05.03.2002

Summary

The influence of some superficial characteristics of dispersion phase (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CrBr , TiO_2) on a formation of composite electrochemical depositions with copper matrix is considering. Absorption of complex ions and ligandes is rendering a positive influence on stability of the electrolytes – suspensions using for the obtaining of “CEC”.
