

## ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В РАБОТАХ ЛАБОРАТОРИИ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИФХЭ ИМ. А. Н. ФРУМКИНА

© 2020 г. Ю. Д. Гамбург<sup>a,\*</sup>, Н. А. Поляков<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

\*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 25.07.2019 г.

После доработки 25.07.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Представлен обзор исследований, проводимых в Лаборатории строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН с момента его образования, в области изучения процессов формирования покрытий металлами и сплавами методами электроосаждения и химико-каталитического восстановления, разработки физико-химических основ синтеза композиционных, наноструктурированных и наноразмерных покрытий и материалов, исследования их физико-химических, механических и каталитических свойств.

**Ключевые слова:** электрокристаллизация, электроосаждение, химико-каталитические покрытия, гальванические покрытия, композиционные покрытия

**DOI:** 10.31857/S0044453720030103

Элементарные процессы кристаллизации при электрохимическом восстановлении металлов и вообще связанные с этим особенности начальных стадий электроосаждения были и остаются до настоящего времени в центре внимания работы Лаборатории строения поверхностных слоев (ЛСПС). Это обусловлено, во-первых, тем, что именно на начальных стадиях определяется та структура, которая будет сформирована и, следовательно, те свойства, которыми будет обладать осажденный металл. Во-вторых, именно на этой стадии особенно важно установить связи между термодинамическими и кинетическими факторами процесса, что делает данную область наиболее интересной в теоретическом отношении. Наконец, развитие в последние годы нанотехнологий явилось причиной поиска электрохимического синтеза наноматериалов, который также связан с этой проблематикой.

Уже первоначальные работы В.А. Кистяковского, П.Д. Данкова и К.М. Горбуновой 1930-х годов [1, 2] показали, что выделение металлов при электрокристаллизации в целом сходно с другими кристаллизационными процессами и может изучаться как модельное.

Несколько позже, при наблюдениях роста металлических кристаллов в специально созданных

условиях, Горбуновой удалось установить наличие макроскопических ступеней на растущей поверхности и показать, что кинетика роста граней определяется как электрохимическим перенапряжением, так и концентрационно-диффузионным режимом. Третьим важнейшим фактором, как показали опыты, посвященные росту нитевидных кристаллов серебра [3], является присутствие в электролите поверхностно-активных веществ.

Кроме процессов кристаллизации непосредственно из растворов, под руководством К.М. Горбуновой и Л.И. Ляминой в Лаборатории изучалась электрокристаллизация из твердой фазы на поверхности электрода [4]. Был исследован также ряд проблем, связанных с распределением тока по поверхности электродов при выделении металлов, с ролью химических, гидродинамических и многих других факторов в этих процессах. Ниже рассмотрены наиболее важные, по нашему мнению, работы, выполненные в ЛСПС за всю ее историю. Ссылки приведены по возможности на русскоязычные публикации.

*Структурные исследования*

В 1945 году К.М. Горбунова и П.Д. Данков [5] теоретически рассмотрели роль транспортных процессов в растворе при росте кристаллов и указали на необходимость учета концентрационного перенапряжения. Немного позже появились хрестоматийные кадры, снятые с помощью оптического микроскопа в сочетании с киносъёмкой и показывающие рост кристалла серебра. Но тогда еще не представлялось возможным визуализировать отдельные агрегаты, близкие к зародышам кристаллизации.

Пионером исследований электрокристаллизации, выполненных с привлечением электронной микроскопии поверхности (методом реплик) стал Ю.М. Полукаров, будущий член-корреспондент РАН, руководитель всего этого направления исследований и многолетний директор Института физической химии РАН. Его работы, начиная с [6], позволили впервые достаточно подробно (при увеличениях 16000 и более) рассмотреть строение поверхности электролитических осадков и получить изображения практически всех характерных для гальванопокрытий видов морфологии поверхности — как с явно выраженными чертами кристалличности, так и аморфных, как компактных, так и дендритных и дисперсных.

Рентгеновские исследования таких слоев подтвердили также наличие значительного количества структурных несовершенств в электролитических осадках. Данное направление дало важные результаты в области электроосаждения сплавов, получения неравновесных структур, исследования начальных стадий осаждения. Одними из первых в мировой практике стали исследования, выполненные в ЛСПС на монокристаллических электродах; это направление развивается с 1967 года. Уже к 1969 году были опубликованы первые работы, показавшие, что при перенапряжениях порядка 100 милливольт происходит смена лимитирующей стадии процесса выделения меди: контроль поверхностной диффузией сменяется кинетическим, что приводит к резкому изменению морфологии осадков. Смена лимитирующей стадии была подтверждена путем измерений электродного импеданса. Впоследствии появилась возможность выполнять исследования на хорошо охарактеризованных гранях монокристаллов, и данное направление стало одним из основных в практике лаборатории.

Так, на примере нуклеации меди на пирографите было показано, что образование зародышей происходит преимущественно по механизму прямого встраивания атомов. Теоретический анализ процессов формирования зародышей показал [7], что необходимо учитывать кинетику переноса заряда на поверхности малых кластеров, кривизна которых оказывает существенное влияние на ква-

зиравновесный потенциал зародыша и величину плотности тока обмена. При рассмотрении нестационарных процессов нуклеации было показано, что период индукции зависит не только от конечного времени установления стационарного распределения кластеров по размерам, но и от скорости накопления адатомов осаждаемого металла. Теоретический учет этого явления приводит к зависимости эффективного периода индукции от перенапряжения, имеющей минимум для времен порядка нескольких миллисекунд. Это подтверждается литературными экспериментальными данными по нуклеации серебра на стеклоуглероде.

При изучении роли адсорбции органических веществ в процессах нуклеации было показано, что основными факторами являются блокировка активных центров подложки, влияние ПАВ на работу образования зародышей и кинетику их разрастания, причем скорость роста нанокристаллитов может как снижаться, так и возрастать. В реальных системах кинетика процесса определяется соотношением этих факторов.

Начиная с 1984 г. (А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина, А.В. Руднев, М.Р. Эренбург) при изучении начальных стадий электрокристаллизации металлов основное внимание уделялось процессам формирования адатомных слоев в условиях высокой чистоты экспериментов на поликристаллических и монокристаллических подложках. С использованием циклической вольтамперометрии и метода потенциостатических транзиентов тока в сочетании с электронной и зондовой (туннельной и атомно-силовой) микроскопией было показано, что нуклеация меди на платине и золоте происходит по механизму Странского-Крастанова (зародыш формируется на монослое адатомов), а на стеклоуглероде реализуется механизм Фольмера-Вебера — зарождение трехмерных кластеров происходит непосредственно на поверхности подложки.

Цикл работ этой же группы был посвящен изучению природы активных центров в процессах зарождения новой фазы [8, 9]. Было показано, что здесь важную роль играют кислородные соединения: поверхностные оксиды меди (термодинамически неустойчивые в кислых растворах) являются активными центрами формирования адатомного слоя и трехмерной нуклеации на платине, обеспечивая повышенную скорость переноса заряда за счет локальных двойнослойных эффектов. В случае стеклоуглеродной подложки активными центрами являются кислород-содержащие поверхностные группы (хинон-гидрохинонные, карбонильные и др.). Важную роль в процессах образования и роста зародышей новой фазы играет адсорбция анионов фонового электролита.

При изучении процессов нуклеации и роста кристаллитов меди было показано, что стадийный разряд приводит к накоплению определенного количества ионов  $\text{Cu(I)}$  в приэлектродном слое, которые находятся в равновесии со свободными (не входящими в сорбционную решетку с анионами или монослой) адатомами. Нарушение этого равновесия (например, при диффузии ионов  $\text{Cu(I)}$  от поверхности электрода, при перемешивании раствора или в результате естественной конвекции) приводит к интенсификации процесса наработки однозарядных ионов меди. При возникновении трехмерных зародышей свободные адатомы встраиваются в них и концентрация ионов  $\text{Cu(I)}$  в приэлектродном слое резко снижается. Использование дискового электрода с кольцом позволяет контролировать эти процессы.

Выполнен ряд работ по изучению кинетики и механизма формирования адатомных слоев на монокристаллических платиновых электродах со ступенчатыми поверхностями (террасы (111) шириной 2–16 атомов, разделенные параллельными ступенями монокристаллической высоты) методами циклической вольтамперометрии, зондовой микроскопии и квантово-химического моделирования. В этих исследованиях было показано, что первой стадией процесса является декорирование кинк-позиций и монокристаллических ступеней, при менее положительных потенциалах формируется монослой адатомов на террасах, а вблизи равновесного потенциала происходит вторичное декорирование ступеней. Данные результаты открывают возможности селективного декорирования тех или иных структурных элементов поверхности, что позволяет управлять адсорбционными и каталитическими свойствами таких электродов [10].

В самое последнее время основное внимание уделяется процессам формирования нанобъектов на монокристаллических электродах, а также изучению их адсорбционных и каталитических свойств [11]. Например, было установлено, что скорость восстановления нитрат-анионов на поверхности модифицированных электродов  $\text{Pt(hkl)+Cu}$  возрастает на 2–4 порядка по сравнению с чистой платиной.

#### *Образование неравновесных и дефектных структур при электрокристаллизации*

Еще одно важное направление работ лаборатории это исследования неравновесных, метастабильных и дефектных структур, формируемых при электроосаждении металлов и сплавов.

Отклонения от равновесных состояний были обнаружены как в сплавах, так и в индивидуальных металлах. Ю.М. Полукаров показал на основании магнитных и электронномикроскопиче-

ских исследований, что при рН растворов между 2 и 3 происходит переход от формирования кобальта в двух модификациях ( $\alpha + \beta$ , причем  $\beta$ -фаза неустойчива) к образованию чистой  $\alpha$ -фазы [12]. Тогда же было выяснено, что марганец выделяется в двух модификациях, причем гамма-марганец (высокотемпературная модификация, термодинамически неустойчивая при комнатной температуре) в течение нескольких часов после электролиза переходит в альфа-форму.

Новый этап развития данного направления начался публикацией статьи [13] о процессах старения электролитических осадков меди. Было отмечено, что наиболее резкие изменения свойств электролиза, но затем продолжают не менее суток. Дальнейшие работы [14, 15] привели к выводу, что непосредственно в момент образования твердой фазы в большинстве случаев образуются неравновесные структуры, впоследствии более или менее быстро перестраивающиеся. Если этот процесс упорядочения успевает закончиться уже во время электролиза, то при изучении осадка обнаруживается практически равновесная структура. В других случаях процесс упорядочения длится несколько часов или суток; тогда принято говорить о процессах возврата или отдыха в осадках. Наконец, в силу тех или иных причин, указанные явления могут быть сильно заторможены, и тогда наблюдается стабильная, хотя и неустойчивая (в термодинамическом смысле) структура.

Данная проблема рассматривалась в двух аспектах: во-первых, те свойства гальванопокрытий, которые являются структурно-чувствительными, как раз и представляют наибольший интерес для технических приложений — сюда относятся электрические свойства, прочность и пластичность, внутренние напряжения, коррозионная стойкость, шероховатость, размер зерен. Во-вторых, изучая именно эти свойства, получали сведения о тонкой структуре, а следовательно, и о характере процессов возникновения и роста твердой фазы при электрокристаллизации.

На первом этапе этих исследований основными объектами были осадки меди и никеля, позднее — серебра, платины, палладия и других металлов [16–18].

Образованию дефектов кристаллической структуры меди при ее выделении из различных электролитов (сульфатных, цианидных, пирофосфатных, этилендиаминовых, с добавками и без) посвящена серия исследований, в частности [19]. В этих работах, выполненных с привлечением разнообразных структурных методов и методов контроля свойств покрытий, было установлено, что в осадках возникают как точечные дефекты (вакансии и бивакансии), так и дефекты

упаковки различных типов, а также высокая плотность дислокаций. Это было показано параллельными исследованиями с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Позднее были обнаружены и дисклинационные дефекты.

Электронномикроскопические наблюдения морфологии поверхности показали, что при невысоких перенапряжениях (ниже 15 мВ) осаждение меди на грани (111) монокристалла происходит по механизму слоисто-спирального роста, а при более высоких — путем образования и роста двумерных зародышей; этот переход соответствовал началу возникновения двойниковых дефектов.

Один из наглядных результатов — обнаружение области температур, в которой имеет место необратимое снижение электрического сопротивления осадков (при их прогреве в вакууме или инертной среде [19]), а также термоэлектродвижущей силы [14]; эти измерения позволили одновременно оценить концентрацию дефектов и энергию активации их перемещения к стокам. Было также обнаружено ускоряющее действие заряда двойного электрического слоя на протекание процессов возврата в тонких слоях меди, а также определена величина кристаллизационного давления, развиваемого при росте осадка.

В работах, посвященных структуре осадков никеля, палладия и меди, было установлено, что осадки имеют пониженный период кристаллической решетки (что вообще характерно для гальванопокрытий), причем это связано с наличием как вакансий, так и внутренних напряжений растяжения.

Электрохимически осажденное серебро было объектом ряда более поздних исследований [20, 21]. Интересной особенностью серебра является его высокая поверхностная подвижность. Поэтому первоначальное значение электрического сопротивления осадков серебра, вначале превосходящее табличную величину в десятки раз (из-за островкового характера осадков) довольно быстро уменьшается, что сопровождается выделением тепла и упорядочением структуры в результате поверхностной самодиффузии. Наряду с этим, имела место миграция сверхравновесных бивакансий к дислокациям или другим стокам. В данной серии работ был развит оригинальный высокочувствительный метод определения микроколичеств тепла, выделяемого в ходе послеэлектролизных процессов. Идея состояла в том, что осаждение производилось на один из “спаев” термопары.

### ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Значительное количество оригинальных и сохраняющих поныне свое значение результатов

получено в области изучения физических свойств покрытий. Установлено уменьшение внутренних напряжений с толщиной покрытий, найден характер их зависимости от плотности тока, получен правильный порядок величины макронапряжений в никеле, обнаружено снижение напряжений при термообработке и полное их снятие при температуре 550–600°. Отсутствие напряжений в осадках марганца объяснено растрескиванием последних в процессе осаждения.

В ЛСПС был разработан и прямой метод контроля прочностных и пластических характеристик осадков. Основу метода составила микро-разрывная машина, позволяющая постепенно нагружать образцы усилиями до 500 Н с одновременной регистрацией диаграммы растяжения, причем испытывались образцы фольг, отделенных от основы. Это оказалось возможным для пленок толщиной начиная с 3 мкм (осадки толще 30 мкм не обнаруживали зависимости предела прочности от толщины). Были найдены оптимальные конфигурации образцов, скорости нагружения и т.д. Этим методом исследованы свойства осадков ряда металлов и даны практические рекомендации в отношении получения наиболее прочных или наиболее пластичных осадков. В частности, медные покрытия из сульфатных растворов обладают максимальной прочностью в случае их получения при комнатной температуре, однако наиболее пластичны покрытия, полученные при 40°.

Еще одной важной механической характеристикой является адгезия осадка к основе. Специально этой проблеме (для случая сцепления токонесущего медного слоя со стальной подложкой) посвящена работа [22], в которой показано, что определенными преимуществами по сравнению с методом “отрыва” обладает метод “отслаивания” покрытия, который, однако, в случае тонких осадков требует их доращивания до определенной толщины. В результате успешного применения этих методик удалось получить, в частности, прочно сцепленные токонесущие покрытия из серебра на алюминии и из меди на стали.

Магнитные свойства электроосажденных металлов и сплавов исследованы в серии работ Ю.М. Полукарова 50-х и начала 60-х годов. Им был создан измерительный комплекс, позволявший находить величины коэрцитивной силы покрытий, намагниченности насыщения, коэффициента прямоугловности петли гистерезиса [23, 24]. Было показано, в частности, что однофазные аморфные структуры, образуемые при осаждении фобсфорсодержащих сплавов кобальта и железа, обладают низкой коэрцитивной силой, что открывает определенные перспективы для применения таких материалов в электронике. Кроме того, была обнаружена связь величины внутрен-

них напряжений в кобальте и его магнитных свойств. Коэрцитивная сила осадков никеля уменьшалась при воздействии тех факторов, которые приводили к увеличению размеров кристаллов, и резко уменьшалась при температуре рекристаллизации (а прямоугольность петли гистерезиса — увеличивалась).

Электрические свойства были исследованы главным образом у осадков металлов, обладающих хорошей электропроводностью и применяемых в качестве токонесущих слоев. Оказалось, что величина сопротивления заметно зависит от типа электролита, из которого производится осаждение, в особенности от присутствия ПАВ. Наиболее сильное ухудшение проводимости наблюдалось в условиях наиболее интенсивного соосаждения примесей, то есть больше всего проводимость зависела от чистоты осаждаемого металла.

Были изучены процессы выделения хрома из растворов, содержащих его трехвалентные соединения. На качественно новый уровень это направление было поднято после появления исследований [25, 26], в которых удалось установить возможность электроосаждения хрома в присутствии оксалатов с образованием твердых, износостойких и коррозионностойких покрытий, содержащих фазу карбидов хрома [27]. Исследования, выполненные в течение 1990–2000-х годов, позволили в итоге рекомендовать для технологического применения сульфатно-оксалатный раствор Cr(III). Такой раствор обеспечивает получение хромовых покрытий при высокой плотности тока и с хорошим выходом по току. Этот же раствор является основой для получения сплавов хрома с другими металлами, а также композиционных покрытий на основе хрома с микро-, субмикро- и нанодисперсными частицами керамики и полимеров [28, 29].

#### *Электроосаждение сплавов*

В 50–60-е годы внимание многих электрохимиков было привлечено серией из девяти публикаций (первая из них — [30]), посвященных осаждению сплавов. Идеи, выдвинутые тогда Ю.М. Полукаровым и соавторами, относятся главным образом к проблемам фазового строения сплавов, сверхполяризации и деполяризации при их осаждении, термодинамики сплавообразования и ее связи с конкретными условиями катодного выделения металлов.

Первичным импульсом для этих работ стал тот факт, что при электрокристаллизации формировались сплавы как близкие, так и значительно отличающиеся по своей структуре от сплавов в равновесном состоянии. Особенно же резко несоответствие фазового строения осадков проявлялось в случае сплавов эвтектического типа. Например, в случае сплавов серебро–свинец, медь–висмут,

медь–свинец образовывались сильно пересыщенные твердые растворы, содержавшие до 14% (по массе) второго компонента, в то время как равновесная растворимость не достигала и долей процента. Это позволило сделать вывод о том, что при электролизе могут возникать модификации, характерные для высоких температур, что связано с повышенным перенапряжением. В то же время была установлена возможность возникновения фазы пересыщенного твердого раствора при потенциалах положительнее равновесного потенциала отрицательного компонента (при тех же условиях). Поскольку это не могло быть объяснено с позиций классической термодинамики сплавов, то было предложено использовать представления о формировании адсорбционных слоев отрицательного металла при потенциалах положительнее равновесного (то, что позднее стали называть дофазовым, или UPD-осаждением). Более поздние исследования системы Cr–Ni, выполненные Ю.М. Полукаровым, А.А. Едигаряном и сотрудниками, подтвердили эту точку зрения и привели к пониманию значительной роли электрокаталитических явлений во всей этой области электрохимии. Сейчас стало более ясно, что выделение таких металлов как молибден и вольфрам совместно с другими металлами также связано с электрокатализом.

Данная серия исследований во многом способствовала пониманию и преодолению ряда экспериментальных трудностей, с которыми авторы столкнулись при определении реальных величин перенапряжений, реальных плотностей тока, при исследованиях фазового строения сплавов. Так, если определяется парциальная плотность тока при выделении какого-либо компонента сплава, необходимо знать фазовое строение последнего. Если это гомогенный сплав, то плотность тока любого компонента следует рассчитывать на всю поверхность, а если он представляет собой механическую смесь, то расчет ведется только на поверхность зерен данного сорта. Что касается измерений потенциала, то здесь были подробно изучены колебания потенциала, которыми сопровождается образование сплавов, причем было показано, что более быстрые периодические изменения потенциала связаны с выделением водорода, а медленные — с образованием слоистых осадков.

При этом были развиты и усовершенствованы такие многочисленные экспериментальные методы как термография, изучение магнитной восприимчивости, прецизионная денсиметрия, рентгенография, электронография поверхности, а также измерения сверхпроводимости. Последнее требует дополнительного разъяснения: дело в том, что в данной серии работ была впервые обнаружена способность электроосажденного сплава

ва медь–висмут переходить в сверхпроводящее состояние [31].

В итоге этих исследований были выяснены общие закономерности совместного разряда ионов с образованием сплавов, включая термодинамические условия соосаждения, кинетические особенности выделения сплавов разного типа, роль потенциала нулевого заряда и поверхностно-активных компонентов, а также связь всех этих факторов с фазовым строением осадков. Всего было исследовано несколько бинарных систем, а именно Cu–Ni, Cu–Ag, Cu–Pb, Cu–Zn, Ni–Co, Ag–Hg, Ag–Cd, Cu–Bi, сплавы на основе Fe, Ni и Co, а также ряд тройных систем, в частности, содержащих фосфор и полученных методом химико-каталитического восстановления.

Одним из важных прикладных результатов, связанных с этим направлением, было получение тонких ферромагнитных пленок, существенно отличающихся по своим свойствам от массивных ферромагнетиков. Были получены как магнитотвердые, так и магнитомягкие (низкокоэрцитивные) покрытия, соответственно на основе кобальта и железа (сплава железо–никель), в том числе осадки с аномально низкой коэрцитивной силой. Изучались также полислоистые сплавы Co–Cu, формируемые при импульсных режимах электроосаждения. Нынешний этап исследования сплавов характеризуется привлечением, наряду с традиционными методами, также электронной спектроскопии (РФЭС, ЭОС).

#### *Нестационарные режимы электроосаждения*

Интерес к применению для электроосаждения металлов токов, отличных от постоянного, вызван широкими возможностями, которые при этом открываются для управления структурой и свойствами осадков, включая шероховатость поверхности, размер зерен, чистоту, твердость, а также возможности интенсификации процесса.

Ранее была распространена ошибочная точка зрения, что при наложении переменного тока (или реверсии тока) может при прочих равных условиях увеличиваться скорость осаждения. В ряде работ, выполненных в ЛСПС в 60–80-е годы, было показано, что это не так. Тем не менее, интенсификация технологического процесса в случае нестационарных режимов возможна. Как мы теперь понимаем, в случае постоянного тока процесс выделения компактного металла необходимо вести при средней плотности тока не более 0,4 предельной диффузионной. В то же время при импульсном, реверсивном токе или наложении переменного тока можно значительно ближе подойти к предельному току [32] (хотя его средняя величина и снижается по сравнению со стационарным случаем).

В исследованиях [33, 34] особое внимание было уделено образованию ионов промежуточной степени окисления, в частности, однозарядной меди и их роли в общем ходе процесса выделения металла. Так, однозарядная медь способствует возрастанию скорости нуклеации и увеличивает устойчивость фронта роста осадка. В случае кадмия образование промежуточных частиц смещает равновесие диспропорционирования и способствует появлению коллоидных частиц кадмия. При этом наличие анодной составляющей периодического тока способствует увеличению концентрации интермедиатов. Исследованы изменения фазового строения сплавов (медь – свинец), соотношение скоростей выделения никеля и водорода при использовании периодического тока. Ю.М. Полукаровым и сотрудниками был выполнен анализ многих данных о процессах электроосаждения в условиях протекания периодических токов, основанный на рассмотрении как приэлектродных концентраций ионов, так и протекания параллельных реакций, явлений пассивации, возникновения интермедиатов и т.д. Этот анализ показал, что наряду с очевидными колебаниями прикатодных концентраций, вторичные процессы могут играть не менее существенную роль при нестационарном электролизе, причем применение последнего позволяет в ряде случаев управлять преимущественной ориентацией кристаллов, влиять на их размер и форму, изменять количество примесей в осадках и соотношение компонентов в сплавах. Применение импульсных режимов сказывается и на возможностях применения ПАВ, так как в этом случае становится важной динамика сорбционных процессов, точнее, соотношение длительностей импульса тока и паузы, с одной стороны, и время установления адсорбционного равновесия – с другой.

#### *Химико-каталитическое осаждение, исследования водорода в покрытиях*

Химико-каталитическое (химическое, бестоковое) осаждение никеля, кобальта и других металлов подробно исследовано в Институте физической химии под руководством К.М. Горбуновой, которая стала пионером этого направления во всей Восточной Европе [35].

Исследования последних 30 лет выявили целесообразность использования для получения покрытий методом химико-каталитического восстановления различных борсодержащих соединений, таких как борогидриды щелочных металлов, амин-бораны (боразаны) и аминобораны (боразены). Было показано, что борсодержащие восстановители обладают десятикратно большей восстановительной эффективностью по сравнению с гипофосфитом.

Покрyтия, формирующиеся при использовании этих восстановителей, всегда содержат в своем составе некоторое количество бора, что позволяет формировать системы с большой коррозионной и износостойкостью, повышенной твердостью (особенно после термообработки) и высокой температурой плавления [36, 37].

Выявлена последовательность структурно-фазовых превращений в покрyтиях при их отжиге, обусловленных кристаллизацией исходной аморфной фазы, а также выделением фаз боридов и водорода. При этом термообработка покрyтий обычно улучшает их коррозионно-защитные свойства, которые определяются в основном содержанием неметаллического компонента и структурно-фазовым составом образующихся сплавов. Найдены условия финишной обработки Ni–B–P-покрyтий, характеризующихся повышенными защитными свойствами, а также ряда других сплавов на основе никеля.

Вопрос о роли водорода в покрyтиях был поднят еще в начале 1950-х годов. К этому моменту уже хорошо было известно, что, во-первых, водород включается в состав осаждаемых металлов, изменяя их свойства, во-вторых, осадки нередко проницаемы для водорода и, в-третьих, существуют вещества, изменяющие скорость проникновения водорода в осадок и концентрацию в нем водорода (“наводороживание”) — как ингибиторы, так и стимуляторы наводороживания. Одним из пионеров этого направления был профессор Пермского университета М.Н. Полукаров, обнаруживший в 1924 году резкое увеличение наводороживания стали в присутствии следов мышьяка и ртути.

Горбунова и Попова в 1956 году показали, что внутренние напряжения в осадках никеля связаны с их наводороживанием, причем этот эффект оказался еще более сильным в осадках рения (О.А. Суворова). В связи с этой серией работ в ИФХ АН были созданы и усовершенствованы различные установки для изучения кинетики выделения водорода из образцов методом экстракции при нагреве в вакуумной печи. Количество выделенного из образцов водорода контролировалось по величине давления в системе в процессе нагрева. Позднее появились и приборы для определения суммарной концентрации водорода по методу плавления. Были довольно точно определены количества водорода в различных осадках (например, в никеле — порядка 1 см<sup>3</sup>/г) и температурные интервалы его выделения. Кроме того, к этому времени стало очевидным сильное влияние водорода на свойства металлов (в частности, водородное охрупчивание стали).

Еще в период 1950-х–1960-х годов удалось эффективно разграничить внедрение водорода в основу и собственно в покрyтие, поскольку для

гальванотехники, вообще говоря, гораздо важнее наводороживание не осадка, а стальной основы, так как ее механические свойства при наводороживании резко ухудшаются.

Благодаря этим результатам мы теперь знаем, что существует несколько типов процессов, приводящих к наводороживанию основы и зависящих от типа электролита и условий электроосаждения [38]. Так, в некоторых случаях основным каналом проникновения водорода в основу являются поры в покрyтии, в других — богатый водородом первый слой покрyтия (сформированный в условиях низкого выхода металла по току), и, кроме того, водород может генерироваться при распаде органических включений.

Сравнительно недавно установлены неизвестные ранее закономерности, связывающие наводороживание сплавов металлов группы железа с вольфрамом и рением со структурой таких осадков [39, 40]. Образуемые при этом сплавы более точно следует характеризовать как трехкомпонентные, учитывая высокое содержание в них водорода. Как оказалось, включение в состав таких сплавов водорода в концентрации, превышающей 3 атомных процента (и вплоть до 15–16 атомных процентов), приводит к образованию аморфных осадков, точнее, к резкому переходу от сравнительно крупнокристаллической структуры к нанокристаллической и далее аморфной. Это сопровождается резкими изменениями магнитных, электрических и механических свойств осадков, что важно для их практического применения.

Резюмируя, можно отметить, что в ЛСПС были развиты теоретические основы (в настоящее время ставшие общепринятыми), относящиеся к нескольким сторонам науки об электроосаждении. Прежде всего, это представления о механизмах образования зародышей и роста граней кристаллов в различных условиях электрокристаллизации (в зависимости от температуры, потенциала, состав электролита, рН и т.д.), а также о формировании электрохимических сплавов с различными типами структур и композиционных электрохимических покрyтий.

Получен новый тип металлических материалов — ферромагнетики аморфного строения с качественно новыми, неизвестными ранее свойствами (аномально низкой коэрцитивной силой, высокой индукцией насыщения), — что открыло перспективный путь создания низкокоэрцитивных ферромагнитных пленок с высокой проницаемостью. Обнаружена сверхпроводимость аморфных электроосажденных систем, не обладающих ею в кристаллическом состоянии. Предложены механизмы электрохимического формирования аморфных и нанокластерных систем, основанные на явлениях электрохимической адсорбции и электрокатализа. Разработаны тех-

нологии осаждения многих металлов (меди, цинка, никеля, хрома, ряда сплавов), в том числе со специальными функциональными свойствами.

Сюда примыкают исследования влияния поверхностно-активных веществ, нестационарных электрических режимов на электроосаждение, развитие представлений о механизме получения композиционных покрытий, о формировании метастабильных и дефектных структур при электроосаждении (включая нанокристаллические и аморфные осадки), создание новых методов измерений электрических, магнитных и механических свойств покрытий. Все эти годы ЛСПС была по данному направлению самой передовой лабораторией в СССР и России.

Лаборатория стала лидером в исследованиях механизмов процессов химико-каталитического восстановления ионов металлов гипофосфитом и производными борогидрида, в изучении свойств получаемых систем, в разработке оптимальных составов растворов и режимов нанесения покрытий с необходимыми физическими и электрохимическими свойствами. В настоящее время разработан принципиально новый метод электрохимического нанесения покрытий из хрома и его сплавов, позволяющий заменить стандартные экологически опасные ванны хромирования на сравнительно более безопасные растворы трехвалентного хрома. Исследования электрохимической кинетики выделения металлов на частицах суспензионного электрода позволили разработать новую технологию изготовления смесей в твердосплавной промышленности, совмещающую стадии размола карбида вольфрама и электрохимического кобальтирования частиц.

Наиболее интенсивные исследования по разработке технологических процессов проводились начиная с 1962, в значительной степени в рамках договорных работ, выполнявшихся по запросам различных отраслей промышленности. Перечислим всего несколько тем таких работ.

“Разработка процесса получения толстых слоев меди с высокими электротехническими показателями после деформации и термообработки”;

“Получение плотных химических и электролитических покрытий с высокой электропроводностью и адгезионной прочностью с целью их использования в планарной технологии”;

“Изучение свойств и субструктуры электролитических осадков меди и серебра с целью изыскания возможностей замены серебряных покрытий”;

“Создание новых типов покрытий с повышенными антикоррозионными свойствами методами объемного и поверхностного легирования”;

“Создание новых двух- и трехкомпонентных коррозионных цинксодержащих гальванопокрытий”.

“Электрохимический метод выделения марганца с использованием карбоната марганца”.

В ходе этих работ были созданы новые специальные технологические процессы для получения покрытий из меди, серебра, никеля, олова, цинка и их сплавов, получен ряд авторских свидетельств и патентов. Технологии, относящиеся к осаждению цинка и сплава цинк-никель (для трубной промышленности) были проданы по лицензии Японии и ФРГ, а также награждены серебряными медалями ВДНХ.

В настоящее время работа лаборатории сосредоточена на исследованиях фундаментальных вопросов и разработке физико-химических основ синтеза композиционных, наноструктурированных и наноразмерных покрытий и материалов, в том числе высокочистых, электрохимическими и химико-каталитическими методами из водных растворов, ионных жидкостей и/или глубоких эвтектических растворителей и химическим восстановлением из микроэмульсий, изучении процессов формирования, физико-химических, механических и каталитических свойств полученных покрытий и материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кистяковский В.А., Данков П.Д. // Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук. 1932. С. 993.
2. Горбунова К.М. // Там же. 1933. С. 255.
3. Горбунова К.М., Жукова А.И. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. Вып. 5. С. 606.
4. Лямина Л.И., Горбунова К.М. // Электрохимия. 1965. Т. 1. Вып. 5. С. 546.
5. Горбунова К.М., Данков П.Д. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 48. С. 15.
6. Полукаров Ю.М. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1008.
7. Ролдугин В.И., Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 661.
8. Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. // Там же. 2000. Т. 36. С. 1130.
9. Danilov A.I., Molodkina E.B., Polukarov Yu.M. // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. P. 3137.
10. Данилов А.И., Назмутдинов Р.Р. и др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 752.
11. Молодкина Е.Б., Ботрякова И.Г., Данилов А.И. и др. // Там же. 2013. Т. 49. С. 318.
12. Полукаров Ю.М. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 150.
13. Полукаров Ю.М., Кузнецов В.А. // Там же. 1962. Т. 36. № 11. С. 2382.
14. Полукаров Ю.М., Гамбург Ю.Д. // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 4. С. 389.
15. Полукаров Ю.М., Гамбург Ю.Д. // Там же. 1966. Т. 2. № 4. С. 487.
16. Полукаров Ю.М., Гамбург Ю.Д., Подловченко Б.И. // Там же. 1974. Т. 10. № 2. С. 295.



17. *Полукаров Ю.М., Семенова З.В.* // Там же. 1968. Т. 4. № 5. С. 568.
18. *Гамбург Ю.Д., Петухова Р.П., Лифшиц А.Д., Подловченко Б.И.* // Там же. 1979. Т. 15. № 12. С. 1875.
19. *Гамбург Ю.Д.* // Там же. 1978. Т. 14. № 12. С. 1865.
20. *Гамбург Ю.Д., Каратеева В.И.* // 6-е Всесоюзное совещание по электрохимии. 1982. Т. 1. С. 205.
21. *Полукаров Ю.М., Гамбург Ю.Д., Каратеева В.И.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 1. С. 34.
22. *Полукаров Ю.М., Гамбург Ю.Д., Екименко Т.М.* // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 3. С. 345.
23. *Бондарь В.В., Мельникова М.М., Полукаров Ю.М.* // Там же. 1968. Т. 4. № 3. С. 341.
24. *Бондарь В.В., Горбунова К.М., Полукаров Ю.М.* // Физика металлов и металловедение. 1968. Т. 26. С. 568.
25. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 504.
26. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* // Там же. 1998. Т. 34. № 2. С. 117.
27. *Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N. et al.* // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. Iss. 17. P. 2775.
28. *Поляков Н.А.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 963.
29. *Vetlugin N.A., Polyakov N.A.* // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018. V. 7. № 4. P. 570.
30. *Полукаров Ю.М., Горбунова К.М.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 3. С. 515.
31. *Алексеевский Н.Е., Бондарь В.В., Полукаров Ю.М.* // Журн. эксперимент. и теорет. физики. 1960. Т. 38. № 1. С. 294.
32. *Гамбург Ю.Д.* // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 4.
33. *Полукаров Ю.М., Попков Ю.А. и др.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 9. С. 1218.
34. *Полукаров Ю.М., Гринина В.В.* // Там же. 1982. Т. 18. № 5. С. 618.
35. *Горбунова К.М., Никифорова А.А.* Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. 207 с.
36. *Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Крутских В.М. и др.* // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 61.
37. *Иванов М.В., Лубнин Е.Н., Дровосеков А.Б.* // Там же. 2003. Т. 39. № 2. С. 155.
38. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
39. *Захаров Е.Н., Гамбург Ю.Д.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 8. С. 1001.
40. *Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д.* // Там же. 2016. Т. 52. № 9. С. 951.