

УДК 669.65:621.357+536.66

Б.В. КУЗНЕЦОВ, Т.Н. ВОРОБЬЕВА

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ МЕДЬ-ОЛОВО И НИКЕЛЬ-ОЛОВО

The enthalpy of formation and phase composition of electrolytic and metallurgy Cu-Sn and Ni-Sn alloys were studied using calorimetry of dissolution and *X-ray* analysis. It was shown that Cu-Sn and Ni-Sn alloys electrochemically deposited from water solutions can be metastable or analogous to metallurgic Cu-Sn and Ni-Sn alloys depending on conditions of their synthesis.

Металлургические сплавы Cu-Sn и Ni-Sn находят широкое применение благодаря своим уникальным свойствам - высокой коррозионной устойчивости и хорошим механическим характеристикам. Поскольку сплавы включают дефицитные цветные металлы, актуальной становится проблема замены литых изделий из сплавов на изделия с нанесенными покрытиями. Сравнительно недорогим и малоэнергоёмким методом получения таких покрытий является электрохимическое осаждение из водных растворов.

Для электрохимического осаждения сплавов Cu-Sn и Ni-Sn используют цианидные, дифосфатные, цитратные, фторидные и другие электролиты. Подобраны условия электролиза, позволяющие получать покрытия с заданным соотношением металлов в сплаве. Достаточно хорошо изучено влияние различных факторов на химический состав и ряд практически важных свойств (твёрдость,

коррозионная устойчивость и т. д.) таких покрытий [1-5]; в значительно меньшей степени - фазовый состав и термодинамические свойства. Вместе с тем характер и степень отклонения от равновесного состояния - важная характеристика, предопределяющая поведение сплава при хранении и эксплуатации.

Исследование термодинамических свойств электролитических сплавов Cu-Sn, Ni-Sn важно с точки зрения изучения природы процессов низкотемпературного сплавообразования, протекающего при совместном осаждении металлов из растворов, а также прогнозирования стабильности физико-химических свойств покрытий.

Одной из основных термодинамических характеристик сплавов является энергия Гиббса их образования. Учитывая, что для твердофазных реакций, протекающих при стандартных условиях, изменение энтропии невелико, в первом приближении энергия Гиббса сплава определяется энтальпией его образования.

В связи со сказанным настоящей целью работы заключалась в экспериментальном определении энтальпии образования электролитических сплавов Cu-Sn, Ni-Sn и выяснении степени отклонения их состояния от равновесного.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования был выбран метод калориметрии растворения, суть которого заключается в непосредственном измерении энтальпии химических реакций. Теплоту растворения электролитических и металлургических сплавов Cu-Sn и Ni-Sn измеряли с помощью изопериболического калориметра (рис. 1).

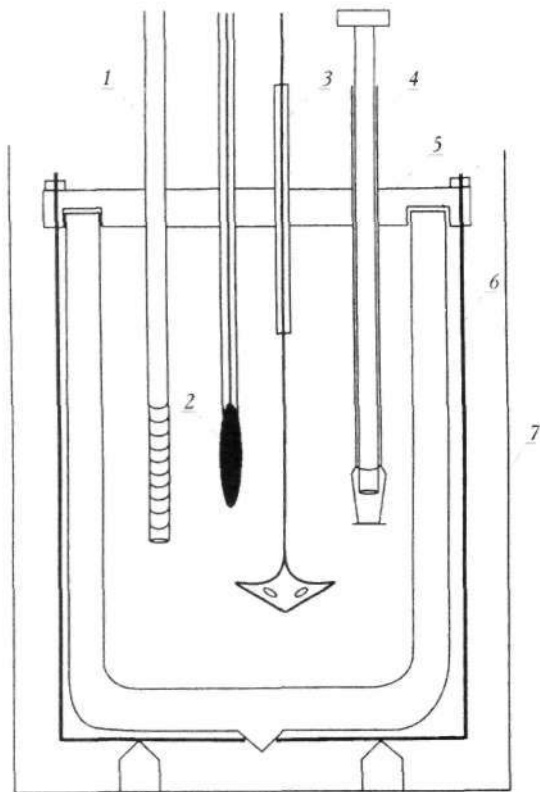


Рис. 1. Схема изопериболического калориметра:
1 - нагреватель, 2 - терморезистор, 3 - мешалка, 4 - приспособление для ввода пробы, 5 - крышка калориметра, 6 - сосуд Дьюара, 7 - термостат

Изменение температуры калориметра при протекании химических реакций фиксировали терморезистором, включенным в мостовую схему Уитстона; для расчета величины истинного подъема температуры калориметра использовали графический метод [6].

Для градуировки калориметра определяли количество теплоты Q , выделенное на нагревателе:

$$Q = IU\Delta t,$$

где I - сила тока, U - напряжение на нагревателе, Δt - время протекания тока.

Силу тока измеряли с точностью $\pm 0,001$ А, напряжение - $\pm 0,001$ В, время протекания тока - $\pm 0,02$ с.

Энтальпию растворения ΔH металла или сплава находили по формуле:

$$\Delta H = -\frac{QM^*}{m} \cdot \frac{L_{\text{опыт}}}{L_{\text{калибр}}}$$

Здесь M^* - молярная масса металла или сплава, m - навеска металла или сплава, $L_{\text{опыт}}$ и $L_{\text{калибр}}$ - величины, соответствующие подъему температуры калориметра во время протекания химической реакции и калибровки соответственно.

Молярную массу сплава определяли по формуле: $M = M_1 \cdot X_1 + M_2 \cdot (1 - X_1)$, где M_1 и M_2 - молярные массы металлов, входящих в бинарный сплав, X_1 и $(1 - X_1)$ - мольные доли металлов.

Энтальпию сплавообразования в системах медь - олово и никель - олово находили по разности энтальпий растворения сплава и эквивалентной механической смеси соответствующих металлов. Для определения температуры растворения металлов и сплавов проводили серию экспериментов из шести измерений, полученные данные обрабатывали методами математической статистики.

Надежность работы калориметра проверяли измерением энтальпии растворения в воде хлорида калия, рекомендуемого в качестве калориметрического стандарта. Средняя величина $\Delta H_{\text{раств}} H_{298} \text{KCl}$ составила $17,8 \pm 0,2$ кДж/моль, что хорошо согласуется с данными [7].

Важной задачей при калориметрическом исследовании процессов растворения сплавов является подбор растворителя, от которого во многом зависит точность полученных результатов. Так, желательно, чтобы при высокой скорости растворения величина теплоты растворения сплава была сравнительно невелика. В этом случае точность результатов значительно повышается [6].

В качестве растворителя для сплавов Ni-Sn использовали раствор, предложенный в [8]. Поскольку для сплавов Cu-Sn он оказался непригодным, нами был разработан раствор следующего состава (моль/м³): FeCl₃ - 570, HF - 6300, HCl - 1200.

Объектами исследования являлись металлы (медь и никель чистотой 99,95 %, олово чистотой 99,99 %), металлургические и электролитические сплавы. Металлургические сплавы Ni-Sn и Cu-Sn были получены сплавлением спрессованных смесей ультрадисперсных металлов в индукционной печи с последующим гомогенизирующим отжигом в вакууме в течение 150 ч при температуре 870 и 770 К соответственно. Однородность состава слитков контролировали методом электронно-зондового микрорентгеноспектрального анализа на рентгеновском микроанализаторе (EDX) типа RONTEC, являющемся приставкой к электронному микроскопу LEO-1420. Фазовый состав сплавов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (излучение CoK_{α}). Электролитические сплавы Ni-Sn и Cu-Sn были получены в гальваностатическом режиме из фторидно-хлоридного [2], дифосфатного электролитов [3] и из кремнефтористого [4], дифосфатного электролитов [5] соответственно. Однородность электролитических сплавов контролировали методом Оже-спектроскопии с применением ионного травления (спектрометр Perkin Elmer PH 660). Химический состав всех полученных образцов определяли эмиссионным спектрометром SPECTRO FLAME-ICP P (относительная ошибка определения не превышала 1 %). Отжиг образцов сплавов Ni-Sn и Cu-Sn проводили в вакууме при 670 К в течение 40 ч.

Результаты и их обсуждение

Наличие в металлическом сплаве не характерных для данных условий фаз может свидетельствовать о метастабильном или неравновесном его состоянии [1]. В таблице приведен химический и фазовый составы свежесоздаваемых и отожженных электролитических и металлургических сплавов медь - олово и никель - олово. Известно, что для фазовой диаграммы состояний системы Си - Sn характерно наличие следующих фаз: α - твердый раствор на основе меди; β - твердый раствор на базе электронного соединения Cu_5Sn ; δ - электронное соединение $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$; γ - твердый раствор на базе соединения, подобного δ -фазе; ζ - соединение $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$; ϵ - электронное соединение Cu_3Sn ; η - соединение Cu_6Sn_5 , Sn - белое олово [9]. При комнатной температуре в равновесной системе Си - Sn могут присутствовать α , δ , ϵ , η фазы и фаза Sn. Все остальные фазы являются равновесными в области высоких температур. На фазовой диаграмме состояний системы Ni - Sn присутствуют фазы Ni, Sn и интерметаллических соединений Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn , соответствующие равновесному состоянию системы как при повышенных, так и при комнатных температурах [9]. Как видно из таблицы, фазовый состав отожженных металлургических сплавов Cu-Sn и Ni-Sn соответствует их равновесному составу при стандартных условиях.

Электролитический сплав Ni-Sn, осажденный из дифосфатного электролита, содержит равновесные при комнатной температуре фазы Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 , а также

олово в аморфном состоянии. В сплаве, осажденном из фторидно-хлоридного электролита, рентгенофазовым исследованием идентифицировано метастабильное соединение «NiSn», представляющее собой пересыщенный твердый раствор олова в интерметаллиде Ni₃Sn₂ [10]. Сплавы Cu-Sn, осажденные из дифосфатного и кремнефтористого электролитов, включают метастабильные при комнатной температуре β- и ζ-фазы соответственно.

Химический и фазовый составы электролитических и металлургических сплавов медь-олово и никель-олово

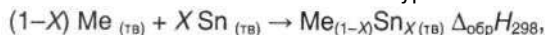
| Электролитические сплавы | | Мольная доля олова в сплаве | Фазовый состав |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|---|
| Формула | Электролит осаждения | | |
| Ni-Sn | Дифосфатный | 0,690 | Sn _{аморф} + Ni ₃ Sn ₄ + Ni ₃ Sn ₂ * |
| Ni-Sn (Т) | Дифосфатный | 0,690 | Sn + Ni ₃ Sn ₄ + Ni ₃ Sn ₂ |
| Ni-Sn | Фторидно-хлоридный | 0,525 | «NiSn» |
| Ni-Sn (Т) | Фторидно-хлоридный | 0,525 | Ni ₃ Sn ₂ + Ni ₃ Sn ₄ |
| Cu-Sn | Дифосфатный | 0,130 | β |
| Cu-Sn (Т) | Дифосфатный | 0,130 | α + δ |
| Cu-Sn | Кремнефтористый | 0,230 | ζ |
| Cu-Sn (Т) | Кремнефтористый | 0,230 | ε + δ |
| Металлургические сплавы | | | |
| Ni-Sn | | 0,470 | Ni ₃ Sn ₂ + Ni ₃ Sn ₄ |
| Ni-Sn | | 0,530 | Ni ₃ Sn ₂ + Ni ₃ Sn ₄ |
| Ni-Sn | | 0,585 | Ni ₃ Sn ₄ + Sn + Ni ₃ Sn ₂ |
| Ni-Sn | | 0,620 | Ni ₃ Sn ₄ + Sn + Ni ₃ Sn ₂ |
| Ni-Sn | | 0,705 | Sn + Ni ₃ Sn ₄ + Ni ₃ Sn ₂ |
| Cu-Sn | | 0,125 | α + δ |
| Cu-Sn | | 0,150 | δ + α |
| Cu-Sn | | 0,180 | δ |
| Cu-Sn | | 0,205 | ε + δ |
| Cu-Sn | | 0,250 | ε |
| Cu-Sn | | 0,290 | ε |

Примечание. * Фазы приведены в порядке убывания относительной интенсивности соответствующих им основных рефлексов рентгенограмм.

После проведения отжига электролитических сплавов Cu-Sn и Ni-Sn (в таблице сплавы с индексом Т) их фазовый состав стал соответствовать равновесному состоянию отожженных металлургических сплавов.

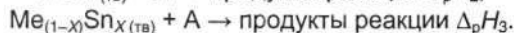
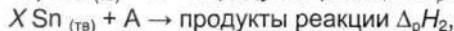
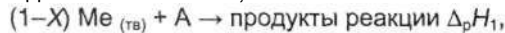
Таким образом, на основании изучения фазового состава сплавов установлено, что свежесожденные электролитические сплавы Cu-Sn и Ni-Sn в той или иной степени являются метастабильными системами, но превращаются в равновесные при длительном гомогенизирующем отжиге.

Для выяснения степени отклонения состояния свежесожденных электролитических сплавов от равновесного мы воспользовались следующими соображениями. В общем виде образование сплава при стандартных условиях в системах медь - олово и никель - олово можно описать уравнением реакции:



где X - мольная доля олова, Me - металл (Си ИЛИ Ni), $\Delta_{обр} H_{298}$ - энтальпия образования сплава.

По количеству тепла, выделившегося или поглотившегося при данной реакции, можно определить энтальпию сплавообразования. Однако на практике осуществить такие реакции при стандартных условиях невозможно. Обычно в таких случаях подбирают дополнительное вещество (А), которое легко вступает в реакцию как с исходными металлами, так и со сплавами:



Далее, воспользовавшись законом Гесса, определяют энтальпию образования электролитического сплава и его равновесного металлургического аналога:

$$\Delta_{обр} H_{298} = \Delta_p H_3 - (\Delta_p H_1 + \Delta_p H_2).$$

Затем находят избыточную энтальпию образования электролитического сплава:

$$\Delta_{обр} H_{298} = \Delta_{обр} H_{298}(\text{электролит.}) - \Delta_{обр} H_{298}(\text{металлург.}),$$

где $\Delta_{\text{обр}}H_{298}$ (электролит.) и $\Delta_{\text{обр}}H_{298}$ (металлург.) - энтальпии образования сплавов одинакового химического состава.

На рис. 2 приведены определенные калориметрическим методом энтальпии образования полученных нами электролитических и металлургических сплавов Ni-Sn и Cu-Sn.

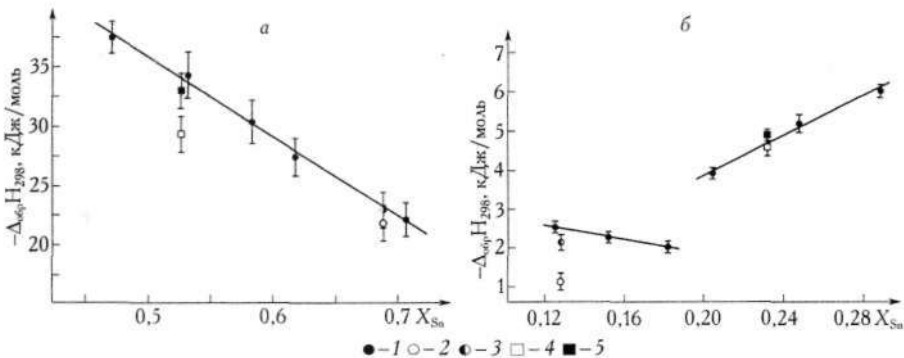


Рис. 2. Зависимость энтальпии сплавообразования от мольной доли олова в сплаве.

а: 1 – металлургические сплавы Ni-Sn, 2 – электролитический сплав Ni-Sn, осажденный из дифосфатного электролита, 3 – тот же сплав после отжига, 4 – электролитический сплав Ni-Sn, осажденный из фторидно-хлоридного электролита, 5 – тот же сплав после отжига;

б: 1 – металлургические сплавы Cu-Sn, 2 – электролитический сплав Cu-Sn, осажденный из дифосфатного электролита, 3 – тот же сплав после отжига, 4 – электролитический сплав Cu-Sn, осажденный из кремнефтористого электролита, 5 – тот же сплав после отжига

Зависимость энтальпии образования сплава Ni-Sn от его состава имеет линейный характер в узкой области концентраций олова (рис. 2 а). Полученные данные в пределах погрешности эксперимента хорошо согласуются с результатами определения энтальпий образования интерметаллических соединений Ni_3Sn_4 и Ni_3Sn_2 [10].

Как уже отмечалось, электролитический сплав Ni-Sn, полученный из дифосфатного электролита, по своему фазовому составу практически соответствует равновесному металлургическому аналогу. Исходя из этого, можно предположить, что и энтальпии образования не должны сильно различаться. Действительно, величина избыточной энтальпии его сплавообразования ($\Delta_{\text{изб}}H_{298} \sim 1$ кДж/моль) находится в пределах погрешности данной серии опытов. При отжиге происходит рекристаллизация сплава, и энтальпия его образования уменьшается.

Как видно из данных рис. 2 а, энтальпия образования электролитического сплава Ni-Sn, осажденного из фторидно-хлоридного электролита, имеет значительно менее отрицательную величину, чем энтальпия соответствующего металлургического аналога. Из этого можно заключить, что этот сплав в значительной мере является неравновесным, а $\Delta_{\text{изб}}H_{298} \sim 5$ кДж/моль. При отжиге он переходит в более устойчивое состояние, которому соответствует меньшая энтальпия образования.

Аналогичная картина и в случае системы медь - олово. Так, на рис. 2 б можно выделить две узкие области концентраций олова, где наблюдается линейная зависимость энтальпии образования сплава от его состава.

Электролитический сплав Cu-Sn, осажденный из кремнефтористого электролита, по величине энтальпии сплавообразования в значительной мере соответствует своему гипотетическому металлургическому аналогу ($\Delta_{\text{изб}}H_{298} \sim 0,1$ кДж/моль), что находится в пределах погрешности данной серии опытов. Значения энтальпии образования данного сплава до и после прогрева практически совпадают, хотя фазовый переход при отжиге, как уже отмечалось (см. таблицу), происходит.

Электролитический сплав Cu-Sn, осажденный из дифосфатного электролита, имеет значительно менее отрицательную энтальпию образования, чем аналогичный ему равновесный металлургический сплав ($\Delta_{\text{изб}}H_{298} \sim 1,5$ кДж/моль). После отжига электролитического сплава, полученного из дифосфатного элек-

тролита, энтальпия его образования принимает более отрицательное значение (см. рис. 2 б).

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и калориметрии растворения определены фазовый состав и энтальпия образования электролитических сплавов медь-олово и никель-олово. Установлены характер и степень отклонения их состояния от равновесного.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук, доценту Белорусского государственного технологического университета В.П. Глыбину, а также доктору химических наук, профессору Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники И.В. Боднарю за ценные рекомендации и помощь в организации исследований.

1. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.

2. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Свиридов В.В. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1997. № 3. С. 38.

3. Орехова В.В., Рой И.Д. // ЖПХ. 1991. Т. 64. № 12. С. 2600.

4. Рева О.В., Воробьева Т.Н., Кузнецов Б.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 1. С. 44.

5. Кузнецов Б.В., Воробьева Т.Н., Варвашевич А.И. // Сб. статей «Свиридовские чтения - 2005». Мн., 2005. Вып. 2. С. 163.

6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М., 1964.

7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л., 1983.

8. Clarke M., Dutta P. K. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1971. Vol. 4. P. 1652.

9. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K. K. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. New York, 1963.

10. Augis J.A., Bennett J. E. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. № 2. P. 335.

Поступила в редакцию 16.01.06.

Борис Викторович Кузнецов - аспирант кафедры неорганической химии. Научный руководитель - Т.Н. Воробьева.

Татьяна Николаевна Воробьева - доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии.