

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ МЕТАЛЛОВ

В. С. Иоффе

ВВЕДЕНИЕ

При электролитическом осаждении хрома, никеля, железа и некоторых других металлов часто наблюдаются самопроизвольное растрескивание осадка и отслаивание его от основы. При осаждении цинка, кадмия, свинца и олова отслаивание осадка от основы часто является следствием вспучивания осадка и образования в нем пузырей.

Причины как того, так и другого явления до последнего времени оставались недостаточно ясными. Обычно они связываются с плохой подготовкой поверхности или с наличием в ней включений, ухудшающих сцепление ее с осадком. Бесспорно, однако, что как растрескивание осадка, так и вспучивание его являются прежде всего следствием возникновения в нем внутренних напряжений.

То обстоятельство, что осадки одних металлов подвержены растрескиванию, в то время как у других металлов наблюдается вспучивание осадков, указывает не специфический характер внутренних напряжений, возникающих в осадках различных металлов.

Ниже будет рассмотрен фактический материал по вопросу о внутренних напряжениях в электролитических осадках и дан обзор существующих теорий.

1. ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

Первым автором, указавшим на наличие внутренних напряжений в гальванических осадках и попытавшимся их количественно определить, был Мильс¹ (1877 г.). Он проводил следующие чрезвычайно любопытные опыты. Шарик стеклянного ртутного термометра химическим путем серебрился и затем на нем велось электролитическое осаждение металлов. При этом в случае выделения одних металлов наблюдалось поднятие ртути в капилляре, в случае других — опускание.

Мильс объяснил этот эффект возникновением напряжений в гальваническом осадке при электролизе, в первом случае приводящих к сжатию металла, во втором — к его растяжению.

Для измерения указанных внутренних напряжений Мильс перед осаждением металла градуировал термометры на давление в особом рода автоклаве, что позволило ему измерять создаваемое осадком давление в атмосферах. На основании подобных пересчетов Мильсом были получены следующие данные (табл. 1) (состав раствора, условия электролиза и температура автором не указываются).

Опыты Мильса были продолжены в 1879—1881 гг. Бути². В первой своей статье Бути указывает, что, по его данным, все металлы, включая Zn, оказывают только давление на шарик термометра. Это давление есть результат изменения объема, которое металл претерпевает при осаждении. Давление зависит от количества металла и

его качества и сохраняется после прекращения тока. После растворения металла термометр возвращается к нормальному состоянию.

Исходя из изложенных представлений и принимая, что резервуар

ТАБЛИЦА 1
Внутренние напряжения в осадках по данным Мильса

Металл	Эффект	Максимальное значение в атмосферах
Кадмий	Расширение	2,5
Цинк	»	6,2
Никель	Сжатие	19,2
Железо	»	18,2
Серебро	»	66,4
Медь	»	90,7

термометра имеет цилиндрическую форму, Бути вывел следующую формулу для зависимости величины давления p от длительности осаждения t :

$$p = \frac{\frac{a}{m + \frac{5}{3}Kt}}{t + \frac{8}{3} \cdot \frac{K}{m + \frac{5}{3}K} \cdot \frac{nD}{\beta} R^2} = \frac{At}{t + B},$$

где a — уменьшение объема слоя осадка на цилиндре, не сопротивляющемся сжатию;

m — уменьшение единицы объема цилиндра под внешним давлением, равным единице;

K — коэффициент всестороннего сжатия металла;

D — плотность металла;

R — радиус цилиндра;

β — константа.

Из этой формулы видно, что предел, к которому стремится давление при увеличении толщины осадка, не зависит от радиуса цилиндра (при больших значениях t можно пренебречь B , тогда $p = A$) и что давление очень быстро доходит до своего предела, когда радиус мал.

На основании этой формулы Бути рассчитал, что максимальное давление, которое медный осадок может произвести на абсолютно несжимаемый цилиндр, равно 350 ат. В действительности он наблюдал давления до 100—110 ат. Далее Бути указывает, что, произведя ряд отсчетов при осаждении данного металла на одном и том же термометре, можно чисто эмпирически определить константы A и B , а из них (проградуировав предварительно термометр на давление) рассчитать коэффициент всестороннего сжатия металла K .

Для медного осадка эти расчеты были проделаны Бути на трех термометрах, при этом им было найдено:

$$K_1 = 1,2179 \cdot 10^{-6}$$

$$K_2 = 1,2245 \cdot 10^{-6}$$

$$K_3 = 1,2360 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{\text{ср}} = 1,226 \cdot 10^{-6}$$

Из этих же опытов для величины a для меди Бути нашел значение 0,000865.

Это означает, что если медный осадок при электролизе имел бы возможность свободно сжиматься, он должен был бы уменьшить свой объем на $0,0865\%$, или свои линейные размеры примерно на $\frac{0,0865}{3}\% = 0,03\%$.

Во второй своей статье Бути в противовес положениям, высказанным им в первой статье, указывает, что для каждого металла может быть достигнута такая плотность тока, ниже которой сжатие металла переходит в расширение, и пытается объяснить это термическими явлениями у поверхности электрода. Никаких экспериментальных данных при этом им, однако, не приводится, и все сообщение носит весьма неубедительный характер.

После Бути методика Мильса никем больше, повидимому, не применялась, и весьма интересные опыты обоих авторов были почти полностью забыты.

В 1883 г. Гуи³ обратил внимание на деформацию, которую испытывают тонкие металлические катоды при осаждении на них металла с одной стороны. Однако он рассматривал этот эффект как следствие электрокапиллярных процессов.

Лишь в 1909 г. Геральд Стоней⁴ поставил это явление в связь с образованием внутренних напряжений в осадке и применил его для количественного измерения последних для случая осаждения никеля. Методика работы состояла в следующем: осаждение металла производилось на одной стороне катода, представлявшего упругую пластинку толщиной $0,31$ мм (материал не указан). Верхний край катода был закреплен неподвижно вне раствора. Нижний мог свободно передвигаться. В процессе электролиза катод под влиянием внутренних напряжений в осадке изгибался, отклоняясь к аноду.

На основании выведенной автором формулы

$$P = \frac{1}{3} E \frac{d^2 z}{t^2},$$

где E — модуль Юнга;

d — толщина пластинки;

z — отклонение от нижнего конца;

l — длина рабочей части;

t — толщина осадка,

по отклонению катода и рассчитывались внутренние напряжения в осадке в килограммах на квадратный сантиметр сечения.

Следует, однако, учесть, что при выводе данной формулы автором была допущена неточность. При выражении радиуса кривизны изогнутой пластинки R через ее длину l и отклонение z автор принял

$$R = \frac{l^2}{8z}.$$

В действительности, как не трудно убедиться из простого геометрического построения,

$$R = \frac{l^2}{2z}.$$

Если учесть эту ошибку, то формула принимает вид

$$P = \frac{1}{3} E \frac{d^2 z}{t^2},$$

т. е. численные значения внутренних напряжений оказываются в 4 раза меньше тех, которые дает на основании своей формулы Стоней.

Ту же формулу вывели позже совершенно отличными методами Барклай и Дэвис⁵, которые также получили для численного коэффициента в ней величину $1/3$.

Данные, полученные Стоней, пересчитанные по последней формуле, представлены в табл. 2. Состав раствора автором не указывается. Температура первых шести измерений $10-15^\circ$, последних двух — $80-90^\circ$.

ТАБЛИЦА 2
Внутреннее натяжение никелевого
осадка по данным Стоней

Толщина никеля в мм	Натяжение в кг/см ²
0,0056	755
0,462	710
0,0172	705
0,0264	715
0,0077	705
0,0162	675
0,0144	307
0,0305	338

Получение довольно близких по своему значению величин натяжения во всех опытах, проведенных при $10-15^\circ$, несмотря на различную толщину осадка, указывает на надежность данного метода и воспроизводимость даваемых им результатов.

Продолжением работы Г. Стоней является работа итальянского исследователя Аливерти⁶, относящаяся к 1920 г. Автор указывает, что он пользовался для измерения сжатия осадков методом Стоней. Пересчетов отклонений на натяжение в кг/см² по формуле Стоней он, однако, не производил, и все его данные носят лишь относительный характер. Тем не менее они представляют значительный интерес.

Одним из основных выводов своих опытов автор считает доказательство того, «что сжатие осадка объясняется не термическими изменениями, как считают некоторые авторы (возможно, что имелся в виду Бути), а внутренним натяжением в слое металла, зависящим от условий осаждения металла и раствора его соли». Им было также показано, что:

- 1) напряжение в никелевом осадке, полученном на различных катодах, не зависит от материала последних;
- 2) осадки меди и серебра также получают всегда в состоянии натяжения (стремятся к сжатию) независимо от материала катода;
- 3) осадки, полученные без приложения внешней э. д. с. (путем цементации) на катоде, покрытом с одной стороны лаком, показывают даже большие напряжения, чем полученные при электролизе; это имеет место при осаждении меди на железе и серебра на меди;
- 4) сжатие осадков падает с ростом температуры; сжатие никеля при электролизе резко возрастает при добавке стрихнина;
- 5) добавка щелочи или кислоты к раствору никелевой соли изменяет сжатие (рН не указывается); при 2% H_2SO_4 сжатие осадка переходит в расширение.

Эти две работы, несмотря на большой интерес, который они, на наш взгляд, представляют, первая, как давшая метод количественного определения напряжений в осадке, позволяющий выразить это напряжение непосредственно в кг/см², и вторая — по интересным данным, которые в ней были получены, также остались мало известными и в дальнейших работах почти не упоминаются.

Следующая большая серия работ по измерению сжатия гальвани-

ческих осадков при электролизе принадлежит Кольшюттеру и его сотрудникам⁷. Они применяли для своих многочисленных измерений сжатие различных осадков, главным образом никеля, так называемый контрактомметр. Хотя авторы очень много говорят в своих работах о ценности данного метода и приписывают себе его разработку, он, по существу, представляет собой воспроизведение методики Стоней, несколько ухудшенное по аппаратурному оформлению, а математическая обработка результатов наблюдений у них отсутствует.

Основной вывод работ школы Кольшюттера, тем не менее, как мы увидим в дальнейшем, представляет большой интерес. Он заключается в том, что сжатие осадка связано с его структурой: чем мельче структура осадка, тем больше наблюдаемое сжатие. Так, Штейгер⁷ нашел, что повышение температуры при осаждении никеля способствует появлению крупнокристаллической структуры и одновременно снижает отклонение стрелки контрактомметра. Вильмер⁸ нашел, что при осаждении меди из кислого раствора сульфата меди наблюдается затухание перемещения стрелки во времени, в щелочном виннокислом растворе меди скорость перемещения стрелки контрактомметра не спадает. При этом в первом растворе осадок вначале получается мелкокристаллическим, затем укрупняется, во втором осадок получается все время мелкокристаллическим. По данным того же автора, серебро, осаждаемое из раствора AgNO_3 0,5 N + KCl 2 N, дает уменьшение сжатия во времени. Железо в растворе FeSO_4 0,3 N дает, наоборот, возрастание сжатия.

Много измерений провел Вильмер с никелевыми осадками. В частности, исследовалось натяжение в зависимости от кислотности электролита. Четких данных о влиянии pH на сжатие осадка, однако, в его работе не имеется. Указывается лишь, что при электролизе нейтрального никелевого раствора стрелка подвигается в течение нескольких минут, затем останавливается, причем осадок одновременно зеленеет, а затем чернеет (повидимому, автор работал без буфера и начиналось выпадение гидратов). При слабокислом растворе стрелка двигается быстро. Дальнейшее подкисление раствора снижает скорость движения стрелки.

Добавка малых количеств железа в кислый никелевый раствор увеличивает отклонение контрактомметра почти на 50%. Следы Zn, наоборот, обуславливают заметное снижение отклонения. Электролит, содержащий NH_4Cl , давал бархатистый осадок, причем стрелка двигалась быстро.

Интересно наблюдение Вильмера, что при выделении водорода на никеле из раствора H_2SO_4 наблюдается обратное отклонение стрелки, т. е. происходит расширение катодной поверхности.

Кольшюттер и Шедл⁷ нашли, что наложение переменного тока снижает натяжение никелевого осадка, причем одновременно снижается катодный потенциал. Денполяризаторы, как перекись водорода и др., также снижают натяжение никелевого осадка.

В 1927 г. появилась обширная работа Кольшюттера и Якобера⁹, содержащая большое количество экспериментального материала по сжатию и расширению гальванических осадков различных металлов, вновь полученных на контрактомметре несколько измененной конструкции.

Были измерены отклонения контрактомметра при выделении Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Zn, Pb и Ag из различных растворов. При этом были получены следующие данные.

1. Осадки Ni, Co, Fe, Cr и Pd показали сжатие в процессе электролиза при всех условиях электролиза и во всех исследованных электролитах.

2. По величине сжатия металлы группы железа располагаются в следующем порядке: Ni, Fe, Co.

3. При осаждении вышеперечисленных металлов не непосредственно на платине, а на катоде с предварительно нанесенным медным или серебряным подслоем, сжатие осадка оказывается значительно меньшим, даже при очень малой толщине подслоя.

4. Сжатие осадка при выделении хрома и палладия выражено еще сильнее, чем у металлов группы железа.

5. При выделении водорода на Pt, так же как и на никеле, наблюдается расширение поверхности катода. После выключения тока водород выделяется из Pt, причем одновременно имеет место сжатие поверхности. Очень подробно авторы исследовали процесс осаждения цинка. Выделение цинка производилось из сульфатных и хлористых растворов, как нейтральных, так и кислых, из цинканных растворов различного состава и других ванн. При этом ни в одном случае не наблюдалось сжатия осадка. Катод или вовсе не отклонялся или несколько отклонялся в направлении от анода, указывая на имеющее место расширение осадка.

Аналогичное явление наблюдалось и при осаждении свинца из растворов $PbSiF_6$. При малых плотностях тока отклонение катода не наблюдалось; при больших наблюдалось расширение осадка.

Выделение серебра исследовалось из комплексных цианистых растворов. В зависимости от состава раствора и плотности тока наблюдалось как расширение, так и сжатие осадка.

Последние работы по определению внутренних напряжений в гальванических осадках принадлежат французским исследователям Мари и Тон, Жаке, а также Макнотэну и его сотрудникам.

Мари и Тон¹⁰ исследовали напряжения, имеющие место в никелевых осадках в зависимости от материала подложки. В качестве метода измерения напряжений они также пользуются измерением изгиба катода при электролизе. Однако в математической обработке и интерпретации опытных данных они пошли по иному пути, чем Г. Стоней. Работа Стоней указанными авторами также полностью игнорируется.

В своей работе Мари и Тон применяли катоды из Au, Ag, Ni, Fe, Sn и Co, которые готовились электролизом, а также из Al, Ta, Pt, Cu, Cr и латуни. Отклонение нижнего конца катода наблюдалось при помощи микроскопа, расположенного снизу под плоским дном электролизера.

Для пересчета величин отклонения катода в величины, характеризующие внутренние напряжения в осадке, авторы производили градуировку катода. На нижний край вертикально расположенного катода, верхний конец которого закреплен неподвижно, они действовали посредством тонкой шелковой нити, перекинутой через блок, известной нагрузкой и определяли величину соответствующего ей отклонения.

Далее авторы, рассматривая осадок как натянутую пленку, стремящуюся стянуться, аналогично тому, как рассматривается поверхностный слой жидкости, двумя различными путями устанавливают математическую зависимость между нормальным давлением на единицу поверхности осадка в динах на $см^2$ (P) и силой (f), вызывающей то же отклонение при градуировке, причем в обоих случаях приходят к выражению одного и того же вида

$$P = Kf,$$

где K — коэффициент, зависящий от геометрических размеров пластины.

Согласно первому выводу

$$K_1 = \frac{2l}{bn(2l - n)};$$

согласно второму выводу

$$K_2 = \frac{3l^2}{b[l^3 - (l-n)^3]},$$

где l — общая длина пластинки;

b — длина рабочей части;

n — ширина пластинки.

Для пластинок, которые применялись авторами, получилось $K_1 = 0,25$ и $K_2 = 0,40$. Они приняли для расчета среднюю величину $K_{\text{ср}} = 0,33$.

Полученные ими данные представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Напряжение никелевого осадка, полученного на различных подложках по данным Мари и Тона

Материал подложки	Время электролиза в мин.	Отклонение в мм	Нагрузка в динах	Нормальное давление P в дин/см ²
Pt блестящая	1	0,30	17	5,7
»	2,5	0,80	44	14,7
Pt платинированная	1	0,30	41	13,7
»	2	0,50	67	22,1
»	4	0,85	113	37,7
Au полированное	1	0,37	17	5,7
»	1,5	0,70	33	11
Ag полированное	1	0,29	17	5,7
»	2,5	0,80	44	14,7
Cu полированная	1	0,14	6	2
»	2	0,32	13	4,3
Cr полированный	4	0,72	27	9
Cu матовая	1	0,07	11	3,7
»	2	0,14	14	6,3
»	3	0,54	68	22,7
Латунь	1	0,50	14	4,7
»	2	0,90	25	8,3
Ni полированный	1	0,24	11	3,7
»	2,5	0,91	42	14
Fe полированное	1	0,29	18	6
»	2	0,72	44	14,7
Sn полированное	1	0,19	15	5
»	2	0,72	47	15,7
Co полированный	1	0,09	3	2,7
»	4	0,76	51	17
Al матовый	1	0,03	2	0,7
»	6	0,43	15	5
Ta полированный	1	0,04	3	1
»	6	0,74	39	13

Из приведенных данных авторы делают тот вывод, что нормальное давление P зависит в значительной степени от материала подложки. Оно в особенности мало на Al и Ta, больше на матовых поверхностях, чем на полированных. Мари и Тон провели также ряд ориентировочных опытов по определению напряжений в гальванических осадках меди и цинка. При этом ими было найдено, что при осаждении меди из нейтрального или слабокислого раствора на одних катодах (Pt, Au, Ag, Cu) наблюдается расширение осадка, на других — сжатие.

В растворах хлористой меди как в присутствии NaCl, так и HCl всегда наблюдается расширение осадка. Растворы цинка, как цианистые, так и хлористые и сульфатные, также всегда показывают расширение осадка. Эти данные в отношении медного осадка про-

тиворечат данным Аливерти, который во всех случаях наблюдал сжатие осадка.

Жаке¹¹ изучал влияние добавок желатины на натяжение медного осадка. Методика измерений была принята такой же, как в работе Мари и Тона. Раствор содержал 150 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и был подкислен серной кислотой до $\text{pH} = 0,85$. В таком растворе в отсутствие желатины, как нашли Мари и Тон, наблюдается сжатие осадка. Добавка желатины дает довольно сложную картину изменения сжатия в зависимости от концентрации добавки. При изменении концентрации добавки от 0 до 50 мг/л сжатие возрастает. Осадок меди при этом становится мелкозернистым и матовым.

Если концентрацию желатины поднять выше 50 мг/л, осадки становятся блестящими, но сжатие изменяется неправильно, давая три четко выраженных максимума. В интервале концентраций от 125 до 190 мг/л осадки отличаются сильным блеском; сжатие же с повышением концентрации начинает убывать и при 190 мг/л переходит в постепенно возрастающее расширение, которое остается и после 50-минутного электролиза.

Влияние других коллоидных добавок на сжатие медного осадка было также подробно изучено Жаке¹².

Макнотэн и его сотрудники в период с 1928 по 1933 г. провели ряд работ¹³ по изучению катодного процесса при осаждении никеля.

В первой же своей работе, относящейся к 1928 г., Макнотэн наряду с измерением внутреннего напряжения осадка ввел измерение твердости осадка по Бринелю. В дальнейших работах он построил этот метод в основу исследования никелевых осадков и от измерения внутреннего напряжения совершенно отказался, считая это свойство не характерным для осадка. Путем сопоставления твердости осадка с многочисленными микрофотографиями шлифов им было показано, что твердость находится в непосредственной связи со структурой осадка: чем более мелкую структуру имеет осадок, тем больше его твердость. Этот вывод за последнее время был также подтвержден французским исследователем Кагуром¹⁴.

В основе метода измерения внутреннего напряжения осадков, которым пользовался Макнотэн, лежит также явление изгиба тонкого катода при электролизе. Осаждение металла производилось на одной стороне катода, состоящего из двух упругих стальных пластинок, работающих параллельно. После электролиза, во время которого на каждой пластинке осаждался слой никеля толщиной 0,005 дюйма, обе пластинки складывались вместе не работавшими сторонами, у верхнего конца зажимались в одной общей клемме и измерялось расстояние между их нижними концами. Затем обе пластинки в той же клемме погружались на 1 час в кипящую воду, при этом расстояние между их концами уменьшалось. Разность этих двух отсчетов в миллиметрах и принималась за меру внутреннего напряжения осадка. Авторы указывают, что только таким путем им удалось добиться воспроизводимых результатов. Они исследовали влияние температуры на внутреннее натяжение никелевых осадков, причем оказалось, что отклонение катода в миллиметрах при 35° почти вдвое меньше, чем при 10°, и только примерно при 60° внутреннее напряжение перестает изменяться с температурой.

Далее авторы исследовали влияние состава электролита на натяжение осадка и его твердость. Толщина осадков, у которых определялась твердость, составляла 0,01 дюйма. Из полученных ими данных следует, что имеется резкая разница в твердости осадков, полученных из растворов, содержащих в качестве буферов сульфат аммония, с одной стороны (около 300 по Бринелю), и борную кислоту, с другой (около 160 по Бринелю), при этом заметной разницы

в напряжениях осадков обоих типов не наблюдается (в среднем 1,3 и 1,6 мм отклонения). Отсюда авторы заключают об отсутствии связи между этими двумя свойствами осадков.

Этот вывод, однако, косвенно противоречит выводу из работ Кольшюттера, установившему определенную связь между крупностью зерен осадка и величиной напряжений в нем. В соответствии с этим выводом следовало бы ожидать увеличения внутренних напряжений в осадке одновременно с увеличением его твердости, поскольку последнее идет параллельно с измельчением структуры осадка, как указывалось выше.

По нашему мнению, в этом вопросе правильным является вывод Кольшюттера. Ошибочность вывода Макнотэна, повидимому, обусловлена неудовлетворительностью примененного им метода измерения. Разность отклонений катода до и после кипячения его в воде, которую автор принял за меру напряжений в осадке, не является таковой. Этим напряжениям пропорционально только общее отклонение катода от начального положения, а не та часть его, которую фиксирует автор.

В 1930 г. была опубликована цитированная выше работа Барклай и Дэвиса⁵, в которой были измерены внутренние напряжения в осадках никеля, меди, цинка и свинца. Методика измерения состояла в определении отклонения гибкого стального катода в процессе электролиза или измерения его после электролиза по отношению к другой твердой стальной пластинке, припаянной с противоположной стороны к металлическому бруску, к которому прикреплен гибкий катод.

Полученные ими данные представляются весьма надежными и не вызывающими сомнений. Они представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Внутренние напряжения в гальванических осадках по Барклай и Дэвис

Осадок	Состав раствора	Температура в °С	Внутреннее напряжение	
			величина	характер
Никель	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —250 г/л H_2BO_3 —30 г/л NaF —8 г/л; KCl —3 г/л	20	+ 1810 кг/см ²	Осадок сжимается
Медь	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —200 г/л H_2SO_4 —60 г/л	35	Практически отсутствует	
Цинк	ZnSO_4 —143 г/л NaCOOCH_3 —0,25 г/л Гуммиарабик 1 г/л	18	— 260 кг/см ²	Осадок рас- ширяется
Свинец	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ —150 г/л 50% HF —240 г/л H_3BO_3 —105 г/л; клей 0,2 г/л	18	Практически отсутствует	

Указанные авторы, как видно из таблицы, также получили для цинка расширение осадка в процессе электролиза, причем по абсолютной величине внутренние напряжения в нем примерно в семь раз меньше, чем в осадке никеля.

Характер внутренних напряжений в осадках Cu, Zn, Cd, Cr и Ni, пользуясь обоими вышеописанными методами, исследовал также автор¹⁵. Им было установлено, что в медном осадке как при получении его из кислой ванны, так и из цианистой имеют место напряжения растяжения. В осадке, полученном из кислой медной ванны, последние имели величины порядка 500 кг/см².

При осаждении Zn и Cd из кислых сульфатных растворов на термометрах движения ртути в капилляре не наблюдалось ни в ту, ни в другую сторону. При осаждении Zn и Cd из тех же растворов на гибких катодах в некоторых случаях отклонения катода также совершенно не наблюдалось, в других наблюдалось слабое отклонение в направлении от анода, т. е. имело место небольшое увеличение объема осадка при электролизе.

В осадках хрома, полученных как из растворов хромовой кислоты, так и из сульфатных и хлористых растворов, во всех случаях наблюдалось сильно выраженное сжатие осадка при электролизе.

Более подробно были исследованы автором внутренние напряжения в никелевых осадках. Исследовалось влияние на величину внутренних напряжений по вышеописанному методу Стоней добавок солей железа и танина.

Измерение внутреннего натяжения приводилось в растворе NiSO_4 155 г/л (1M), KCl 15 г/л, H_3BO_3 20 г/л, pH 5—5.5; $Dk = 175 \text{ A/m}^2$. Полученные данные представлены в табл. 5 и 6 и на рис. 1 и 2.

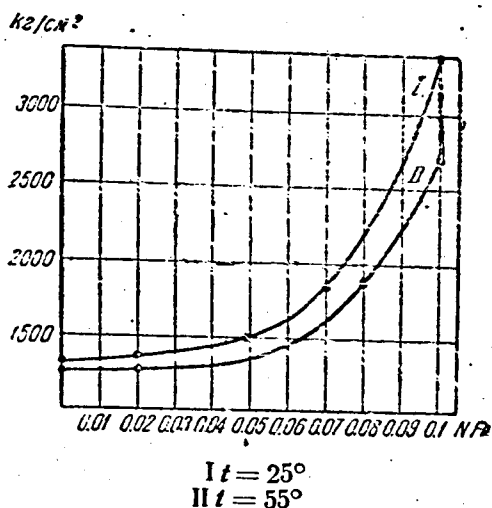


Рис. 1. Влияние добавок железа на внутреннее натяжение никелевого осадка

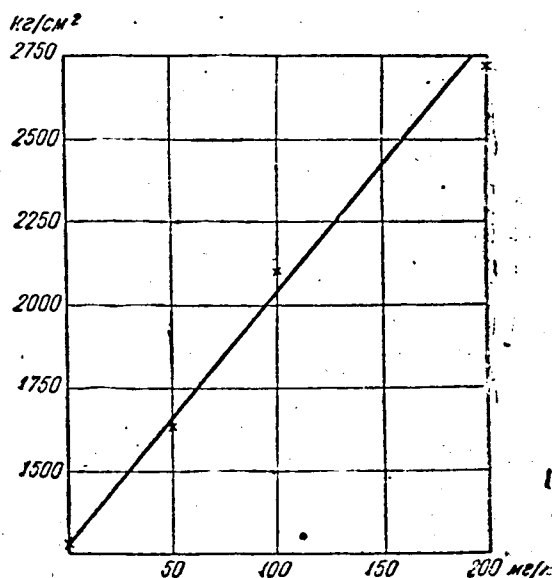


Рис. 2. Внутреннее натяжение в осадке в зависимости от концентрации танина в растворе

Приведенные данные показывают, что в нормальных осадках никеля внутренние напряжения имеют величину порядка 1300 кг/см^2 . При введении в электролит примесей железа внутренние напряжения резко возрастают, достигая 3000 кг/см^2 и выше. При этом осадки при электролизе самопроизвольно растрескиваются (интересно отметить, что прочность на разрыв никеля, отожженного при 900° , равна 4930 кг/см^2).

Аналогично солям железа увеличение внутренних напряжений и растрескивание осадка никеля при электролизе вызывают также соли хрома, свинца, цинка и кадмия. Не вызывают растрескивания осадка соли меди, кобальта, марганца и титана.

Из органических веществ резкое возрастание внутренних напряжений и растрескивание никелевого осадка вызывают, кроме танина, анилин, нитроанилин, нитрофенол, хинон, пиридин, стрихнин и др., даже при содержании их в электролите в количестве до 10 мг/л . Ряд органических веществ (бензойная кислота, салициловая кислота, глюкоза и др.) не вызывает увеличения внутренних на-

пряжений в осадке даже при значительном содержании их в электролите.

Добавки к раствору NiSO_4 значительных количеств хлоридов вызывают также возрастание внутренних напряжений в никелевых осадках.

Данные о величине внутренних напряжений в осадках никеля, полученных из раствора NiSO_4 , $1\text{M} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $0,7\text{M} + \text{H}_3\text{BO}_3$, 20 г/л при $t = 55^\circ$, $Dk = 300\text{ А.м}^2$ и $\text{pH} = 5$ в зависимости от содержания NaCl в электролите, полученные в работе Иоффе, Строганова и Грубиной¹⁶, графически представлены на рис. 3.

Приведенная на том же рисунке кривая изменения твердости осадков никеля в зависимости от содержания NaCl в электролите указывает на полный параллелизм в изменении твердости осадка и внутренних напряжений в нем.

Этот вывод находится в полном соответствии с вышеприведенным выводом Кольшюттера⁷ о том, что внутренние напряжения в гальванических осадках возрастают с измельчением структуры осадка. Как уже отмечалось выше, с измельчением структуры осадка одновременно возрастает и его твердость. Снижение температуры электролиза и повышение плотности тока, способствующие измельчению структуры электролитических осадков, как правило, обуславливают также возрастание внутренних напряжений в них.

В случае никелевых осадков возрастанию напряжений способствует также повышение pH раствора выше 5,5—6, т. е. выше того значения, при котором начинается выпадение гидроокисей в прикатодном слое, способствующее измельчению структуры осадка.

В последнее время к исследованию внутренних напряжений в электролитических осадках Палатником, Гепштейном и Луковым¹⁷ был применен рентгенографический метод. Авторы применили рентгенографический метод для количественного определения напряжений 1 рода в цинковых осадках, полученных из обычной цианистой ванны с добавкой коллоидов (сульфированного касторового масла и столярного клея).

Было показано, что в цинковых осадках в соответствии с вышеприведенными данными существуют напряжения сжатия, и было констатировано равноосное плоско-напряженное состояние. Порядок величины внутренних напряжений при добавке к электролиту сульфированного касторового масла был найден таким же, как и в цитированной работе Баркляя и Дэвиса ($200\text{—}300\text{ кг/см}^2$). При добавке столярного клея в количестве 5 г/л внутренние напряжения достигали максимальной величины 880 кг/см^2 . При уменьшении и увеличении количества клея величина внутренних напряжений снижалась. В данном случае также был констатирован полный параллелизм в ходе кривых внутренних напряжений и твердости Zn осадков в зависимости от содержания коллоидов в электролите.

На основании приведенных данных становится понятным отмеченный в начале статьи факт растрескивания осадков Cr , Ni , Co , Fe и

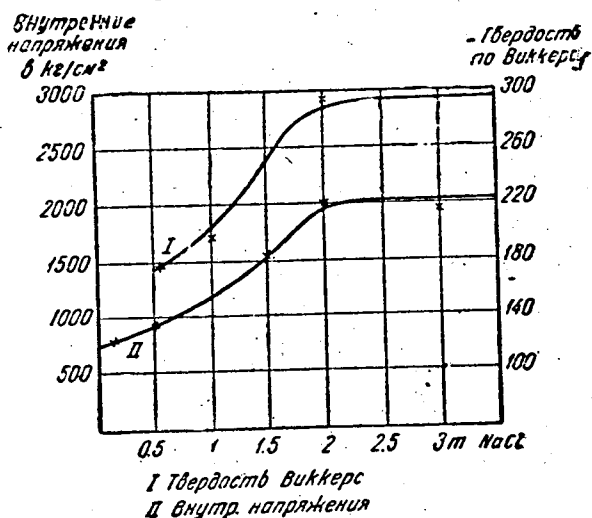


Рис. 3. Твердость и внутренние напряжения никелевых осадков в зависимости от содержания NaCl в элементе

вспучивания осадков Zn, Cd, Pb, Sn. Растрескивание осадков вызывается внутренними напряжениями растяжения, вспучивание осадков — внутренними напряжениями сжатия. В растрескивании осадков су-

ТАБЛИЦА 5

Влияние добавок солей железа к электролиту на внутреннее натяжение никелевых осадков

Концентрация Fe ⁺⁺	Температура в °C	Отклонение катода за 6 мин. в мм	Натяжение в осадке в кг/см ²	Вид осадка после 15 мин. электролиза
0	25	0,39	1420	Нормальный
0,02 N	25	0,40	1450	»
0,07 N	25	0,54	1825	Отслоился от основы
0,1 N	25	1,00	3375	Сильно потрескался
0	50	0,38	1275	Нормальный
0,02 N	50	0,38	1275	»
0,08 N	50	0,56	1875	Слабо потрескался
0,1 N	50	0,81	2725	Сильно потрескался

ТАБЛИЦА 6

Влияние добавок танина к электролиту на внутреннее натяжение никелевого осадка

Концентрация танина в мг/л	Температура в °C	Отклонение катода за 6 мин. в мм	Натяжение в осадке в кг/см ²	Вид осадка после 15 мин. электролиза
0	55	0,38	1275	Нормальный
50	55	0,48	1626	Блестящий
100	55	0,70	2100	Начал трескаться
200	55	0,80	2700	Потрескался

ществленную роль играет также выделение водорода на катоде. Этот вопрос, однако, будет рассмотрен нами в отдельной статье.

Резюмируя вышеприведенные данные, можно констатировать:

1) при электролитическом осаждении металлов из водных растворов в последних возникают внутренние напряжения (напряжения 1 рода), величина и характер которых зависят от рода металла, состава электролита и условий электролиза;

2) в электролитических осадках Fe, Co, Ni, Cr, Pd, а также, по-видимому, металлов Pt-группы возникают напряжения растяжения, т. е. металл находится в растянутом состоянии и стремится к сокращению своего объема; в осадках Zn, Cd, Pb, Sn (а также, по-видимому, Ag), наоборот, возникают напряжения сжатия (металл стремится к увеличению своего объема);

3) внутренние напряжения в гальванических осадках могут быть количественно определены как по методу изгиба катода (метод Сто-ней), так и посредством рентгенографических измерений;

4) все факторы, способствующие измельчению структуры, обуславливают повышение внутренних напряжений в электролитических осадках. В частности, к таковым относятся добавка к электролиту некоторых органических и коллоидных веществ, солей некоторых тяжелых металлов, добавка хлоридов в достаточно больших количествах, понижение температуры и повышение плотности тока;

5) измельчение структуры гальванических осадков влечет за собой наряду с увеличением внутренних напряжений также и увеличение твердости осадков;

6) внутренние напряжения растяжения в осадках Fe, Ni, Co, Cr и

Pd часто приводят к растрескиванию последних в процессе электролиза. Внутренние напряжения сжатия в осадках Zn, Cd, Pb, Sn и Ag приводят, наоборот, к вспучиванию осадков в процессе электролиза и образованию в них пузырей.

2. ПРИЧИНЫ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

Вопрос о причинах внутренних напряжений в гальванических осадках относительно подробно рассматривается в известной монографии Ферстера¹⁸ и в ряде работ Кольшюттера⁷⁻⁹.

Ферстер останавливается лишь на внутренних напряжениях в осадках металлов группы железа. Согласно Ферстеру, причиной возникновения напряжений в осадках Fe, Ni, Co является неравномерное содержание в них водорода по толщине осадка. Согласно полученным им данным, содержание водорода во внутренних слоях осадка больше, чем в наружных. Это обстоятельство, по мнению Ферстера, и приводит к возникновению напряжений между отдельными слоями осадка. Факт возникновения внутренних напряжений в осадках Ag, при осаждении которого выделение водорода совершенно не имеет места, Ферстером вообще игнорируется.

Взгляды Кольшюттера на природу внутренних напряжений в гальванических осадках претерпели довольно заметную эволюцию с момента первых его высказываний до последних. Во всех своих рассуждениях, однако, Кольшюттер исходит из того, что металл первоначально выделяется на катоде в виде метастабильной сильно дисперсной кристаллической модификации, обладающей большим запасом свободной поверхностной энергии. Вследствие стремления к уменьшению свободной энергии происходит в дальнейшем рекристаллизация осадка с образованием более крупных кристаллов, обладающих меньшим удельным объемом. Это обстоятельство и приводит к образованию внутренних напряжений в осадке. Кольшюттер, так же как и Ферстер, игнорирует факт возникновения напряжений различного знака у различных металлов.

Исходя из изложенного, автором была выдвинута новая точка зрения на природу внутренних напряжений в гальванических осадках.

Исходным пунктом новой трактовки вопроса является отличие параметров решетки наружного слоя кристаллов от нормальной величины. Данный эффект был впервые найден чисто расчетным путем Цвикки¹⁹ и несколько позже Леннард-Джонсом и Дент²⁰.

В 1930 г. Леннард-Джонс²¹ путем аналогичных расчетов показал, что параметры очень мелких кристаллов также должны отличаться от своей нормальной величины.

У ионных кристаллов они должны быть меньше последней, у кристаллов с гомеополярной связью, наоборот, больше.

Оба указанных эффекта, как не трудно видеть, непосредственно связаны между собой. Для мелких кристаллов, для которых объем наружного слоя соизмерим с общим объемом кристалла, изменение параметра наружного слоя должно привести к соответствующему изменению параметра кристалла в целом, представляющего собой не что иное, как средний параметр всех его слоев.

Первые попытки экспериментальной проверки эффекта Леннарда-Джонса принадлежат Финчу и его сотрудникам²².

Авторы измеряли электронографические параметры решетки кристаллов графита, золота и ряда галоидных солей щелочных металлов. Они нашли, что у графита и золота параметры решетки не зависят от величины кристаллов; у солей щелочных металлов в большинстве случаев наблюдалось расширение параметра с уменьшением размера кристаллов в противоположность предсказанию Леннарда Джонса.

После работ Финча прецизионные электронографические измерения параметров при различных размерах кристаллов были проведены Буксом²³. В этой работе измерялся параметр мелких кристаллов различных солей, а также золота и никеля (последние получались конденсацией соответствующих паров металлов).

В результате своих измерений автор установил, что у ионных кристаллов (NaCl, KCl, NaBr и LiCl) константы решетки в противовес данным Финча и Вильман с точностью $\pm 1,5\%$ совпадают с величинами, найденными рентгеновским методом, т. е. с их нормальным значением. Для золота до размера частиц в $20 \text{ \AA}$ также не было найдено изменения параметров по сравнению с большими кристаллами. Для никеля было констатировано увеличение межплоскостных расстояний с уменьшением размера кристаллов.

Рентгенографические исследования параметров ряда образцов черного углерода различной дисперсности, произведенные Блейденом, Райли и Тэйлором в 1940 г.²⁴ и еще ранее другими авторами²⁵, показали сильное возрастание параметра углерода с увеличением дисперсности исследуемого материала. Данные Блейдена, Райли и Тэйлора представлены графически на рис. 4.

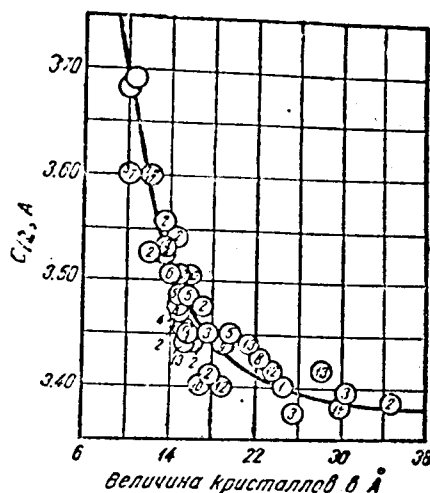


Рис. 4. Величина кристаллов в Å

Количественные данные в отношении некоторых металлов получил Шишаков¹⁶ при электронографическом исследовании тонких пленок. Им было найдено, что в тонких слоях (около $200 \text{ \AA}$) медь и железо имеют постоянную решетку, на $1,5—2\%$ превышающую постоянную решетки кристаллов обычной величины. В случае тонких пленок алюминия такого эффекта не наблюдалось.

Таким образом немногочисленные данные, которые имеются на сегодняшний день, как будто подтверждают реальность эффекта Леннарда-Джонса и, в частности, указывают на то, что у металлов Fe, Ni, Cu он имеет положительный знак, т. е. параметр наружного слоя кристаллов этих металлов больше нормальной величины.

Будем иметь пока в виду перечисленные металлы и рассмотрим более подробно процесс роста катодного осадка при электролизе.

Когда на поверхности катода образуется кристалл металла, его наружные слои должны иметь расширенные параметры. Однако данный кристалл, в момент образования находящийся на поверхности осадка, в следующий момент вследствие прекращения его роста и продолжающегося роста осадка в целом окажется внутри последнего. Параметры рассматриваемого кристалла должны при этом соответственно сократиться или объем его уменьшиться. В осадке в целом должно, таким образом, возникнуть стремление к сжатию.

Однако реальное сжатие осадка при электролизе может иметь место только при осаждении его на гибкой подложке и то только в ограниченных размерах. В общем же случае осадок сохраняет свой первоначальный объем, так как уменьшению его противодействует подложка, на которой ведется осаждение металла. При этом, естественно, в металле возникают внутренние напряжения растяжения. Состояние осадка можно уподобить состоянию растянутой резиновой оболочки, натянутой на несжимаемое твердое тело.

Внутренние напряжения в осадке должны быть при этом тем сильнее выражены, чем мельче структура осадка, т. е. чем боль-

шую часть его объема составляет объем наружных слоев его зерен и чем больше эффект Леннарда-Джонса для данного металла.

С этой точки зрения меньшее значение внутренних напряжений в осадках меди по сравнению с осадками металлов группы железа может объясняться как более крупной структурой первых по сравнению с последними, что является общеизвестным фактом, так и тем, что эффект Леннарда-Джонса у меди, повидимому, слабее выражен, чем у металлов группы железа.

Возникновение внутренних напряжений сжатия у осадков Zn, Cd, Pb, Sn с изложенной точки зрения можно было бы объяснить, если бы доказать, что эффект Леннарда-Джонса у перечисленных металлов имеет отрицательный знак, как в случае ионных кристаллов.

Изложенные представления нуждаются, естественно, в экспериментальной проверке и разработке. В частности, должны быть получены данные о размерах кристаллов в осадке и о величине и знаке эффекта Леннарда-Джонса для различных металлов. Рентгенографические методы исследования могли бы дать некоторые сведения в этом направлении. Однако, до последнего времени по первому вопросу имеются чрезвычайно скудные данные в литературе; по последнему же вопросу они почти полностью отсутствуют.

Некоторое представление о размерах кристаллов в электролитических осадках можно получить из данных Вуда²⁶. Вуд делит все металлы по типу даваемых ими рентгенограмм на 3 группы.

1-я группа с размером зерен не меньше 10^{-3} см. К ней относятся отожженные металлы, а из электролитических осадков самые мягкие, как, например, медь.

2-я группа с размером зерен от 10^{-3} до 10^{-4} см. К ней относятся металлы в отожженном состоянии и большинство гальванических осадков.

3-я группа с размером зерен от 10^{-5} см и меньше. К ней относятся металлы, подвергшиеся сильной механической деформации, а из электролитических осадков — осадки хрома, никеля и некоторых других металлов. Конечно, приведенные данные являются весьма условными, поскольку размер зерен для одного и того же металла в сильной степени зависит от состава электролита и условий электролиза. Для хрома, полученного в обычной хромовой ванне, Вуд дает размер зерен в зависимости от условий осаждения от $8 \cdot 10^{-7}$ см до $14 \cdot 10^{-7}$ см. В подобных осадках, как указывает Вуд, объем только одного наружного слоя решетки составляет около 20% объема всего зерна. Естественно, что в хромовых осадках внутренние напряжения должны быть особенно сильно выражены, что и имеет место в действительности.

Что касается данных о величине параметров электролитических осадков металлов, то, как уже отмечалось, систематических данных по этому вопросу в литературе не имеется. Однако имеющиеся случайные данные подтверждают факт расширения параметров осадков металлов группы железа по сравнению с нормальной величиной. Так, для мелкокристаллического порошка электролитического никеля, полученного из ванны с двойной никелевоаммониевой солью, Гул²⁷ нашел $a = 3,540 \text{ \AA}$, в то время как нормальный параметр никеля, как известно, равен $3,519 \text{ \AA}$, т. е. мы имеем увеличение параметра на 0,6%. Вестгрен и Фрагмен²⁸ для электролитического железа нашли $a = 2,87 \text{ \AA}$, в то время как для отожженного железа по их же данным $a = 2,86 \text{ \AA}$ (увеличение на 0,3%).

Аналогичные данные о расширении параметра решетки электролитического железа и уменьшении его после отжига содержатся в работе Портевин, Шодрон и Моро²⁹. Особенного внимания заслуживают данные Вуда³⁰ в отношении хрома.

Вуд нашел, что параметр решетки электролитического хрома больше нормальной величины на 0,20% в случае блестящих осадков и на 0,15% в случае матовых. При отжиге осадка в вакууме при 700° параметр решетки уменьшается, хотя и не достигает нормальной величины. Автор пытается, правда, объяснить расширение параметра электролитического хрома внедрением в его решетку водорода, причем атомы водорода, сидящие внутри решетки, из нее трудно удаляются. Однако с подобным толкованием нельзя согласиться. Изменение параметра решетки металлов в результате внедрения в нее водорода, как показывают данные Баукла и Штробурга³¹ в отношении никеля, Фефера³² в отношении железа и Мишеля³³ в отношении палладия, измеряется обычно сотыми процента, а не десятими.

Данные Вуда могут быть легко истолкованы, если рассматривать найденное им расширение параметра как следствие эффекта Леннарда-Джонса.

Таким образом, имеется ряд экспериментальных данных, подтверждающих существование эффекта Леннарда-Джонса, на котором основано предлагаемое нами объяснение возникновения внутренних напряжений в электролитических осадках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mills, Proc. Roy. Soc., 26, 507, 1877.
2. Boutty, Compt. rend., 88, 714, 1879; 92, 868, 1881; J. Phys., 8, 1879.
3. Gouy, Compt. rend., 96, 1495, 1883.
4. G. Stoney, Proc. Roy. Soc., 82, 172, 1909.
5. Barklie, Davies, The Engineer, 150, 670, 1930.
6. Aliverti, Atti R. Acad. dei lincei, Roma, 29, 453, 1920.
7. Kohlschütter, Z. Electrochem., 24, 300, 1918; Kohlschütter, Schödl, Helv. Chim. Acta, 5, 490, 593, 1922; Stager, Helv. Chim. Acta, 3, 518, 614, 1920; Kohlschütter, Trans. Am. Electrochem. Soc., 45, 229, 1924.
8. Vuilleumier, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 72, 99, 1922.
9. Kohlschütter, Jakob, Z. Electrochem., 33, 290, 1927.
10. Marie u. Thon, J. chim. phys., 29, 11, 1932; Compt. rend., 193, 31, 293, 1931.
11. Jacquet, Compt. rend., 194, 456, 1932.
12. Jacquet, Compt. rend., 195, 952, 1932.
13. Macnaughtan, Hotheroll, Trans. Faraday Soc., 24, 387, 1928; Macnaughtan, Hammond, Trans. Faraday Soc., 27, 633, 1931; Macnaughtan, Hotheroll, Trans. Faraday Soc., 31, 1168, 1935.
14. Cahour, Compt. rend., 202, 659, 1936.
15. Иоффе В. С. Диссертация, ГИПХ, 1941.
16. Грубина, Иоффе и Строганов. Отчет ГИПХ'а, 1941.
17. Палатник, Гепштейн и Луков, ЖПРХ, 10, 1756, 1940.
18. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 378, Leipzig, 1923; Z. Electrochem., 33, 406, 1927.
19. Zwicky, Physik. Z., 24, 131, 1923.
20. Lennard Jones, Dent, Proc. Roy. Soc., 121, 347, 1928.
21. Lennard Jones, Z. Krist., 79, 215, 1930.
22. Финч и Вильман, Усп. физ. наук, 20, 197, 1938.
23. Boochs, Ann. Physik, 35, 333, 1939.
24. Blayden, Riley, Taylor, J. Am. Chem. Soc., 52, 180, 1940.
25. См. Randall. The Diffraction of X-rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids and Gases, 48, London, 1934.
26. Wood, Trans. Faraday Soc., 31, 1243, 1935.
27. Hull, Phys. Rev., 14, 540, 1919; 17, 571, 1921.
28. Westgren, Phragmen, Z. physik. Chem., 102, 1, 1925.
29. Portevin, Chaudron, Moreau, Compt. rend., 204, 1252, 1937.
30. Wood, Phil. Mag., 23, 934, 1937.
31. Bauklah, Stromburg, Z. Metallkunde, 23, 427, 1937.
32. См. Смирнов, Металлург, № 6, 48, 1937.
33. Michel, Chimie et Industrie, 41, 627, 1939.
34. См. Макарьева и Бирюков, 41, 622, 1935.
35. Jenček, Revue de Metallurgie, 33, 371, 1936.
36. Архаров Ж. тех. физ., 8, 6089, 1938.