

## ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

*В. В. Михайлов (Москва)*

Изучение процессов электрокристаллизации — образования и роста кристаллов при электролизе — приобрело за последние десятилетия большое значение, как теоретическое, так и практическое. С одной стороны, развитие электрометаллургии и гальванотехники настоятельно требует выяснения условий, которые могут обеспечить получение осадка определенной структуры и свойств. С другой стороны, исследование образования осадков при электролизе представляет большой интерес как один из аспектов изучения более широкой проблемы образования новой фазы в специфически сложных условиях. В соответствии с этим и изучение процессов электрокристаллизации протекает по двум основным направлениям. В работах первого направления внимание обращено на выяснение механизма образования осадка при электролизе и на некоторые другие теоретические вопросы родственного характера, например, на изучение причин поляризации при выделении металлов. Все эти проблемы обсуждаются в литературе весьма подробно; укажем, в частности, на недавно опубликованную на страницах «Успехов химии» интересную статью К. Горбуновой и П. Данкова<sup>1</sup>.

В работах второго направления, вообще говоря, более многочисленных, исследуется зависимость между условиями электролиза и свойствами образующегося кристаллического осадка. К сожалению, эти вопросы обычно трактуются применительно к решению узких практических задач и исследуются не систематически и недостаточно глубоко, что чрезвычайно затрудняет обобщение имеющегося материала. В настоящей статье делается попытка сделать обзор наиболее интересных работ второго направления и сформулировать основные выводы общего характера.

Вопросы электрокристаллизации давно уже разрабатывались нашими отечественными учеными. Ведущая роль здесь принадлежит В. А. Кистяковскому и его школе. В книге В. А. Кистяковского «Электрохимия», вышедшей частями с 1912 по 1916 г. и в свое время являвшейся наиболее современным курсом теоретической электрохимии, электролизу с выделением металлов уделено много внимания. В дальнейшем проблемы электрокристаллизации подверглись детальному изучению в исследованиях сотрудников Кистяковского — Баймакова, Горбуновой, Данкова и др. Нельзя также не отметить работ Н. А. Изгарышева, относящихся к изучению влияния различных добавок на поляризацию при выделении металлов, и работ Косоногова, посвященных выяснению механизма электроосаждения. Наконец, необходимо указать на тонкие экспериментальные работы А. Г. Самарцева и А. Т. Ваграмяна, которые, как будет указано ниже, дали много нового для уяснения процессов электрокристаллизации.

Электролитический осадок металла, как всякое поликристаллическое тело, характеризуется размером и формой (ограничением) кристаллов, а также взаимной ориентированностью кристаллов — их текстурой. В соответствии с этим в настоящей статье будут рассмотрены факторы, влияющие на размер, форму и текстуру кристаллов, причем обсуждение

будет идти применительно к идеализированному кристаллу, не содержащему посторонних включений.

## РАЗМЕРЫ КРИСТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА

1. Величина кристаллов твердого тела, образовавшихся из насыщенного раствора или расплава, зависит от соотношения двух величин — скорости зарождения центров кристаллизации и линейной скорости кристаллизации. В дальнейшем изложении эти две величины сокращенно будут обозначаться СЗЦ и ЛСК. Понятие скорости зарождения центров кристаллизации и линейной скорости кристаллизации были введены еще в конце прошлого века. Чем больше СЗЦ и чем меньше ЛСК, тем меньше размер кристаллов образующегося поликристаллического твердого тела.

Растущий кристалл увеличивается в объеме, и отсюда следует, что ЛСК является векторной величиной и что следует учитывать направление роста кристалла. Это весьма важное обстоятельство совершенно не учитывалось при изучении кристаллизации из расплавов и растворов и его значение было выявлено только при исследовании электрокристаллизации. Поэтому в общем случае следовало бы различать три составляющих ЛСК —  $ЛСК_1$ ,  $ЛСК_2$  и  $ЛСК_3$  — соответственно трем координатным осям в пространстве. Однако не всегда в этом есть надобность, так как оказывается, что преимущественный рост кристаллов в одном каком-либо направлении обусловлен неравномерностью «поля», действующего на растущий кристалл. При кристаллизации из расплавов такая неравномерность эквивалентна неравномерности условий охлаждения в различных направлениях. При электрокристаллизации условие неравномерности выражено гораздо резче (что, повидимому, и позволило обратить на него внимание), а именно, рост кристалла происходит в основном в направлении силовых линий, а последние перпендикулярны поверхности катода. Отсюда следует, что прежде всего необходимо различать ЛСК в направлении, перпендикулярном катоду —  $ЛСК_1$ , а  $ЛСК_2$  и  $ЛСК_3$  в плоскости катода по своей величине близки друг другу и поэтому достаточно учитывать ЛСК в произвольном направлении в плоскости катода.

2. Повидимому, одна из первых попыток определить величину СЗЦ принадлежит Атену и Бурлаге<sup>2</sup>. Результаты их работы сводятся к тому, что СЗЦ приблизительно линейно возрастает с увеличением плотности тока и зависит от характера и количества вводимых добавок. Число центров кристаллизации подсчитывалось при выделении серебра из растворов  $AgNO_3$  на катодах из различных металлов. Получавшиеся данные не были достаточно хорошо воспроизводимы.

Влияние введения добавок коллоидов на СЗЦ при осаждении серебра из раствора  $AgNO_3$  изучал Верник<sup>3</sup>, установивший, что «серебряное число» коллоидов обратно пропорционально величине СЗЦ. В этой работе осадок серебра фотографировался, увеличивался в 100 раз и после этого подсчитывалось на отпечатке число кристаллов, приходящихся на 1 см<sup>2</sup> катода. При осаждении серебра из раствора  $AgNO_3$  без добавок значение СЗЦ составляло около  $70 \cdot 10^4$ ; введение 0,02% коллоидов в отдельных случаях увеличивало эту величину до  $500 \cdot 10^4$  и несколько более.

Самарцев<sup>4</sup> исследовал процесс роста осадков серебра из растворов нитрата серебра. В определенных условиях ему удавалось получать осадок серебра в виде нити, площадь сечения которой увеличивалась с ростом плотности тока и уменьшалась с падением ее. В то же время линейная скорость кристаллизации не изменялась с изменением плотности тока — по крайней мере  $ЛСК_1$ , а  $ЛСК_2$  должна была изменяться. Такого рода результат был обусловлен пассивированием боковых поверхностей растущего нитевидного осадка.

В другой работе Самарцева<sup>4</sup> сообщается об исследовании изменений СЗЦ в зависимости от плотности тока и от концентрации раствора при

осаждении серебра из растворов  $\text{AgNO}_3$ . Было найдено, что СЗЦ уменьшается при увеличении концентрации раствора и при уменьшении плотности тока.

Величина СЗЦ при постоянстве наложенного напряжения зависит также от состояния поверхности катода. К. Горбунова и А. Ваграмян подсчитывали число кристаллов серебра на катоде, подвергнувшись предварительно различной обработке. На серебряном катоде, подвергнувшись перед началом опыта сушке на воздухе, СЗЦ при прочих равных условиях всегда была меньше, чем на катоде, не сушившемся на воздухе. Чем дольше серебряный катод находился на воздухе, тем меньше получались значения СЗЦ. Такой результат был объяснен пассивированием поверхности серебра, которое наблюдалось также при перерывах тока без вынимания катода из раствора. В этих случаях СЗЦ была тем меньше, чем длительнее были перерывы тока<sup>5</sup>.

Влияние концентрации электролита на величину СЗЦ изучал А. Ваграмян<sup>6</sup>. При строго постоянной плотности тока порядка  $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> подсчитывалось число кристалликов, образующихся на серебряном катоде из растворов  $\text{AgNO}_3$  различной концентрации. С ростом концентрации СЗЦ падает. Подобный же результат был получен А. Ваграмяном и Алемяном в другой работе<sup>7</sup>, в выводах которой указывается, что «наиболее вероятное число образующихся кристаллизационных центров обратно пропорционально концентрации».

Влияние пассивирования поверхности катода на величину СЗЦ подробно исследовала Н. Ваграмян<sup>8</sup>. Как уже отмечалось выше, перерывы тока при работе с катодом, погруженным в раствор, ведут к уменьшению СЗЦ. Однако величина СЗЦ при одинаковой длительности перерыва зависит от температуры раствора, а именно: СЗЦ тем больше, чем выше температура. Это обстоятельство связано с активированием поверхности катода в результате десорбции ранее адсорбированных примесей (во время перерыва тока). При введении некоторых добавок — декстрина и бензойной кислоты — СЗЦ падает, повидимому, также благодаря адсорбции.

Влияние природы растворителя на величину СЗЦ изучалось Саркизовым<sup>9</sup>, установившим, что число кристаллизационных центров, образующихся при прочих равных условиях из растворов  $\text{AgNO}_3$  в воде, метиловом спирте, этиловом спирте и пиридине, увеличивается при смене растворителей в указанном порядке. Это явление связано с изменением диэлектрической постоянной растворителя и с параллельно изменяющейся склонностью к комплексообразованию.

3. Начиная с 1931 г. стал публиковать свои работы чешский исследователь Александр Глазунов, специализировавшийся на изучении процессов электрокристаллизации. Им систематически были промерены величины СЗЦ и ЛСК при электрокристаллизации различных металлов в зависимости от условий электролиза. Ввиду того что до сего времени не было напечатано сводки работ Глазунова, здесь будет дано краткое содержание его исследований.

Для определения величины ЛСК он пользовался маленьким электролизером диаметром 18 мм, помещенным под объективом микроскопа с небольшим увеличением — от  $\times 20$  до  $\times 50$ . Картина роста осадка проецировалась на матовое стекло микрофотокамеры. Измерения велись всего в течение нескольких минут после включения тока, пока можно было предполагать, что величина поверхности катода, а следовательно, и величина плотности тока, заметно не изменилась.

При определении величины СЗЦ применялся вертикальный металлографический микроскоп. В этом случае анод в виде кружка закрывал цилиндрический электролизер с расположенным внизу катодом. После электролиза определенной продолжительности анод снимался и подсчитывалось число образовавшихся кристалликов на катоде. Подобное распо-

ложение электродов было принято для обеспечения равномерного распределения силовых линий.

Таким методом были определены значения  $JСК$  и  $СЗК$  в зависимости от плотности тока и от концентрации растворов. Первые работы Глазунова и его сотрудников были посвящены изучению электрокристаллизации серебра из растворов  $AgNO_3$ <sup>10-13</sup>. В этих работах было установлено, что  $JСК$  растет с увеличением плотности тока и падает с ростом концентрации раствора. В то же время величина  $СЗК$  также растет с увеличением плотности тока и падает с ростом концентрации раствора. Такое параллельное изменение величин  $JСК$  и  $СЗК$  представляется маловероятным. Однако в дальнейшем было установлено, что  $JСК$  является векторной величиной, причем зависимость  $JСК$  от направления связана не с анизотропностью электролитического осадка, а с направлением силовых линий. Оказалось необходимым различать  $JСК$  в направлении силовых линий, т. е. перпендикулярно к катоду ( $JСК_1$ ), и  $JСК$  в плоскости катода ( $JСК_2$ ).

Как правило,  $JСК_1 \gg JСК_2$ , т. е. осадки растут предпочтительнее в направлении силовых линий.

В последующих работах исследовался процесс электрокристаллизации меди из растворов  $CuSO_4$ <sup>14,15</sup>, кадмия из растворов ацетата и нитрата кадмия<sup>16</sup> и свинца из растворов нитрата и ацетата свинца<sup>17</sup>.

Сводка этих работ была напечатана Глазуновым в 1934 г.<sup>18</sup> Результаты этих исследований Глазунова могут быть выражены следующим образом: с ростом плотности тока растут все три величины —  $JСК_1$ ,  $JСК_2$  и  $СЗК$ . С ростом концентрации раствора  $JСК_1$  и  $СЗК$  падают, а  $JСК_2$  — растет. Соответствующие графики представлены на рис. 1—6.

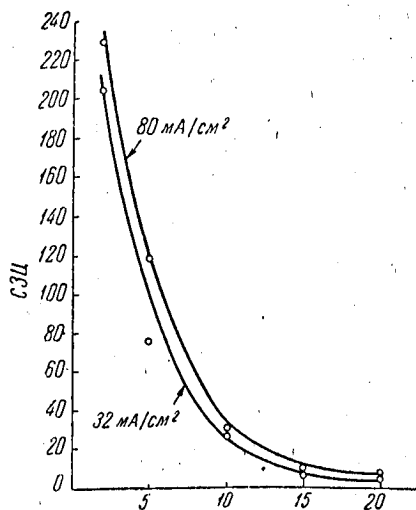


Рис. 1. Влияние концентрации раствора на скорость зарождения центров кристаллизации. По оси абсцисс — концентрация нитрата серебра в процентах

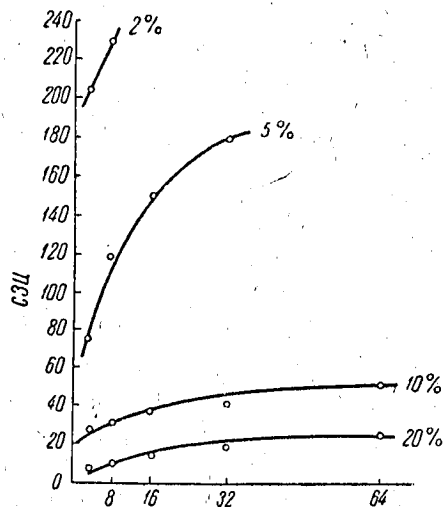


Рис. 2. Влияние плотности тока на скорость зарождения центров кристаллизации. По оси абсцисс — плотность тока в  $\text{мА/см}^2$

Дальнейшие работы Глазунова были посвящены электрокристаллизации золота из нейтрального и солянокислого раствора  $AuCl_3$  и палладия из раствора  $PdCl_2$ <sup>19</sup>, электрокристаллизации на аноде из растворов  $AgNO_3$ <sup>20,21</sup> и влиянию добавок коллоидов на электрокристаллизацию серебра<sup>22-24</sup> и на электрокристаллизацию  $Ag_2O_3$  на аноде<sup>25</sup>. Обзор всех работ Глазунова содержится в статье, вышедшей в 1943 г.<sup>26</sup>

Вышеупомянутые исследования по электрокристаллизации золота и палладия на катоде и перекиси серебра на аноде подтвердили ране

установленные закономерности. Добавки желатины уменьшают величину ЛСК<sub>1</sub> для серебра, но лишь начиная с некоторой минимальной концентрации желатины. Таким образом, кривая изменения ЛСК<sub>1</sub> для серебра с увеличением концентрации желатины проходит через максимум, лежащий в интервале от 0,03 до 0,05% желатины, в зависимости от концентрации AgNO<sub>3</sub> в растворе.

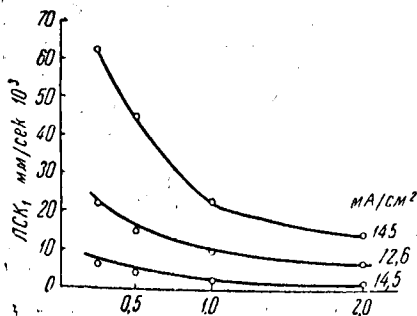


Рис. 3. Влияние концентрации раствора на линейную скорость кристаллизации в направлении, перпендикулярном плоскости катода. По оси абсцисс — концентрации нитрата серебра в процентах

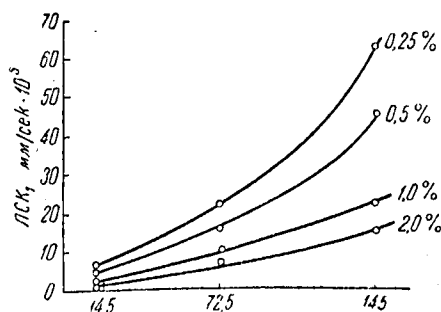


Рис. 4. Влияние плотности тока на линейную скорость кристаллизации в направлении, перпендикулярном плоскости катода. По оси абсцисс — плотность тока в мА/см<sup>2</sup>

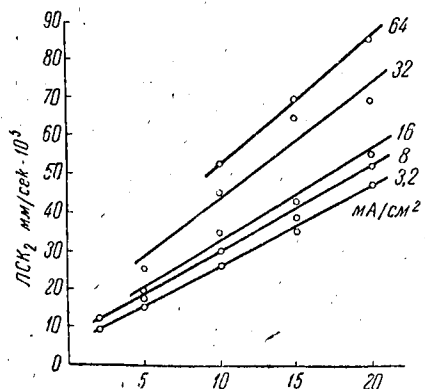


Рис. 5. Влияние концентрации раствора на линейную скорость кристаллизации в направлении, параллельном плоскости катода. По оси абсцисс — концентрации нитрата серебра в процентах

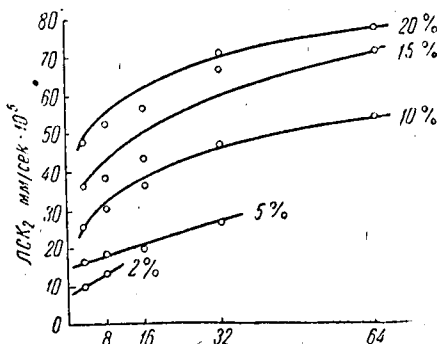


Рис. 6. Влияние плотности тока на линейную скорость кристаллизации в направлении, параллельном плоскости катода. По оси абсцисс — плотность тока в мА/см<sup>2</sup>

Величины ЛСК<sub>1</sub> и ЛСК<sub>2</sub>, как уже отмечалось, растут с плотностью тока ( $I$ ), однако в различной степени, т. е.

$$\frac{d(\text{ЛСК}_1)}{dI} \neq \frac{d(\text{ЛСК}_2)}{dI}.$$

По-разному влияет на величины ЛСК<sub>1</sub> и ЛСК<sub>2</sub> изменение вязкости растворов. При возрастании вязкости раствора ( $\eta$ ) линейная скорость кристаллизации уменьшается, причем

$$\frac{d(\text{ЛСК}_1)}{d\eta} > \frac{d(\text{ЛСК}_2)}{d\eta}.$$

Другими словами, вязкость в большей степени влияет на величину  $JСК_1$  (в направлении силовых линий), чем на величину  $JСК_2$  (в направлении, перпендикулярном силовым линиям).

4. Имеющиеся данные о влиянии различных факторов на  $JСК$  и  $СЗЦ$  при электрокристаллизации металлов можно суммировать следующим образом:

1)  $СЗЦ$  растет с увеличением плотности тока и уменьшается с ростом концентрации раствора.

2) При поддержании постоянного напряжения в процессе электролиза  $СЗЦ$  уменьшается при наличии в растворе адсорбирующих примесей.

3) Наоборот, в тех случаях, когда напряжение на зажимах электролизера не фиксировано, введение добавок обычно вызывает рост  $СЗЦ$  при одновременном увеличении напряжения, необходимого для протекания процесса электрокристаллизации.

4) Влияние температуры на величину  $СЗЦ$  имеет косвенный характер. В той мере, в какой рост температуры обуславливает десорбцию примесей, изменяется и величина  $СЗЦ$ . Кроме того, температура влияет на величину  $СЗЦ$  путем изменения эффективной концентрации ионов в прикатодном слое за счет диффузии.

5) Имеются указания, что  $СЗЦ$  зависит от природы растворителя и именно, что  $СЗЦ$  тем больше, чем меньше диэлектрическая постоянная растворителя.

6) Необходимо различать  $JСК$  в двух направлениях — параллельно силовым линиям —  $JСК_1$ , и перпендикулярно силовым линиям —  $JСК_2$ . Как правило,  $JСК_1 \gg JСК_2$ .

7) С ростом плотности тока растут и  $JСК_1$  и  $JСК_2$ , причем с различной скоростью.

8) С ростом концентрации раствора  $JСК_1$  уменьшается, а  $JСК_2$  растет.

9) С ростом вязкости раствора  $JСК_1$  и  $JСК_2$  уменьшаются, но  $JСК_1$  в большей степени, чем  $JСК_2$ .

10) О влиянии температуры на  $JСК$  нет достаточных данных.  $JСК$  изменяется, повидимому, в той мере, в какой температура влияет на величину эффективной концентрации в прикатодном слое.

11) Наличие адсорбирующихся добавок может препятствовать росту кристаллов в определенных направлениях, как правило, — в направлениях, перпендикулярных силовым линиям.

12) Все сказанное выше, повидимому, может быть распространено и на процессы роста анодных осадков.

5. Необходимо кратко остановиться на объяснении найденных закономерностей. Все факторы, способствующие увеличению катодного потенциала, ведут к росту  $СЗЦ$ . К числу таких факторов относятся понижение концентрации раствора, понижение температуры, замедляющее диффузию и конвекцию, введение адсорбирующихся добавок и увеличение плотности тока. Такая связь между потенциалом катода и  $СЗЦ$  легко может быть объяснена тем, что свободная энергия мелкокристаллического осадка больше, чем свободная энергия осадка более крупнокристаллического.

Таким образом рост  $СЗЦ$  с увеличением плотности тока и с уменьшением концентрации раствора соответствует ожиданиям. Равным образом представляется логичным увеличение  $JСК_1$  и  $JСК_2$  с ростом плотности тока, поскольку увеличение плотности тока соответствует ускорению процесса выделения металла. Если при данной плотности тока концентрация растворов увеличивается, то уменьшается поляризация, а следовательно, и величина  $СЗЦ$ , что, очевидно, должно вести к росту  $JСК$ . На самом деле при увеличении концентрации растет  $JСК_2$ , а  $JСК_1$  уменьшается. Повидимому, над учесть следующие обстоятельства.

1) Понятие о величинах  $JСК_1$  и  $JСК_2$  разграничены чисто теоретически. По существу, при определении  $JСК_2$  происходит выделение металла и перпендикулярно к катоду.

2) Хотя численно  $JСК_1$  гораздо больше  $JСК_2$ , по количеству выделяющегося металла различие между этими двумя величинами не очень значительно, особенно при росте длинных игольчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно к катоду.

Поэтому можно ожидать, что уменьшение  $JСК_1$  с ростом концентрации обусловлено тем, что суммарно СЗЦ и  $JСК_1$  уменьшаются в той мере, в какой возрастает  $JСК_2$ .

### ФОРМА КРИСТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА

1. Равновесная форма кристаллов определяется требованием минимального значения поверхностной энергии кристалла (принцип Кюри). Видоизменение принципа Кюри, известное под названием принципа Вульфа-Кюри, конкретизирует это требование, устанавливая, что минимум поверхностной энергии при данном объеме кристалла достигается при том взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их поверхностным энергиям. Из принципа Вульфа-Кюри вытекает важное следствие, состоящее в том, что скорости роста граней пропорциональны поверхностным энергиям этих граней относительно питающей их среды. Так как скоростью роста грани называют скорость ее перемещения параллельно самой себе, то рассмотрение процесса роста кристалла приводит к выводу, что быстро растущие грани исчезают, а остаются медленно растущие грани с малой поверхностной энергией<sup>27</sup>.

Величина поверхностной энергии грани характеризуется величиной энергии, выделяющейся при присоединении структурного элемента кристаллической решетки к данной грани. Эта энергия, называемая «энергией оседания» (Кузнецов) или «энергией отложения» (Горбунова), была подсчитана для различных граней гомеополярных кристаллов кубической и гексагональной системы Странским и Каишевым<sup>28</sup> на основании представлений, развитых Косселем<sup>29</sup>. Именно, вместо вычисления абсолютного значения энергии отложения делается предположение, что она пропорциональна числу атомов, находящихся на определенном расстоянии от места отложения, которое условно выбирается в центре грани. Из данных о структуре кристаллов различных систем нетрудно подсчитать число атомов, находящихся на местах, ближайших к месту отложения. Так, для простой кубической решетки на расстоянии  $r$  от центрального атома имеется 6 атомов, на расстоянии  $r\sqrt{2}$  — 12 атомов и на расстоянии  $r\sqrt{3}$  — 8 атомов. Для полукристалла соответствующие цифры будут 3, 6 и 4. Если ограничиться атомами, находящимися на расстоянии  $r\sqrt{3}$ , то этот ряд цифр (3, 6 и 4) будет характеризовать величину энергии отложения, что обычно записывается сокращенно: 3/6/4. Ниже приводится таблица значений энергий отложения, заимствованная из вышеупомянутой работы Странского и Каишева.

ТАБЛИЦА 1

Энергия отложения ( $\varphi$ ) для различных граней гомеополярных кристаллов

|                                              |       |                |                |                |                |       |
|----------------------------------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| 1. Объемноцентрированная кубическая решетка  |       |                |                |                |                |       |
| Грань . . . . .                              | 110   | 211            | 100            | 111            |                |       |
| Ф . . . . .                                  | 2/2/5 | 3/3/5          | 4/1/4          | 4/3/4          |                |       |
| 2. Гранецентрированная кубическая решетка    |       |                |                |                |                |       |
| Грань . . . . .                              | 111   | 100            | 110            | 311            | 210            | 531   |
| Ф . . . . .                                  | 3/3/9 | 4/1/2          | 5/2/10         | 5/3/10         | 6/2/10         | 6/3/9 |
| 3. Гексагональная плотно упакованная решетка |       |                |                |                |                |       |
| Грань . . . . .                              | 0001  | 10 $\bar{1}$ 1 | 10 $\bar{1}$ 0 | 11 $\bar{2}$ 0 | 01 $\bar{1}$ 2 |       |
| Ф . . . . .                                  | 3/3/1 | 4, 2/1         | 4/4/0          | 5/2, 0         | 5/2/1          |       |

Как видно из таблицы, значения энергии отложения даны для каждой кристаллической системы в порядке возрастания. Для объемноцентрированной решетки наибольшей энергией отложения будет обладать грань 111, наименьшей — грань 110. Следовательно, можно ожидать, что кристаллы в равновесном состоянии будут ограничены гранями 110.

2. Экспериментальная проверка теории Странского и Косселя была проведена Страуманисом. Страуманис исследовал форму кристаллов различных металлов, полученных конденсацией из парообразной фазы, обычно в течение значительного промежутка времени (несколько десятков часов) для достижения равновесной формы. Таким способом было изучено огранение кристаллов цинка и кадмия<sup>30</sup>, полученных при давлениях от 4 до 20 мм рт. ст., кристаллов цинка, полученных при давлениях менее 4 мм рт. ст.<sup>31</sup>, кристаллов магния и кадмия<sup>32</sup> и кристаллов теллура<sup>33</sup>. Результаты, полученные Страуманисом, сведены нами в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Ограничение металлических кристаллов, полученных конденсацией из парообразной фазы

| Металл               | Кристаллическая структура       | Равновесные грани по Странскому * | Ограничение полученных кристаллов* |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Цинк ** . . . . .    | Гексагональная плотная упаковка | 0001, 1011, 1010, 1120, 0112      | 0001, 1010, 1011 и 1120            |
| Цинк *** . . . . .   | То же                           | 0001, 1011, 1010, 1120, 0112      | 0001, 1011, 2025, 4041 и реже 1010 |
| Кадмий *** . . . . . | Гексагональная плотная упаковка | 0001, 1011, 1010, 1120, 0112      | 0001, 2025, 1012, 2023 и реже 1010 |
| Магний . . . . .     | Гексагональная плотная упаковка | 0001, 1011, 1010, 1120, 0112      | 0001, 1010, 1010                   |
| Теллур . . . . .     | Ромбоэдрическая                 | 1011, 1010, 0001 и 0112           | 1011, 0111, 1010 1120 и 1124       |

\* Равновесные грани указаны в порядке уменьшающейся вероятности появления. Фактически обнаруженные грани показаны в порядке уменьшения их относительного количества.

\*\* В виде мелких кристаллов.

\*\*\* В виде крупных слоистых кристаллов.

Таким образом, полученные металлические кристаллы огранены по преимуществу теоретически предсказанными равновесными гранями.

3. Закономерность, установленная Странским, не соблюдается полностью в процессах электрoкpисталлизaции. В работе Эрдей-Груц и Кардоша<sup>34</sup> при осаждении серебра на монокристалл серебра из расплавов  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$  и смесей  $\text{AgCl}$  с  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{KNO}_3$  и с  $\text{AgBr}$  было найдено, что скорости роста граней  $v$  располагались в следующий ряд:

$$v_{111} > v_{110} > v_{522} > v_{311}.$$

В то же время теоретическая последовательность для серебра, кристаллизующегося в гранецентрированной кубической структуре, дается следующим рядом:

$$v_{311} > v_{110} > v_{100} > v_{111}.$$

При осаждении металлов из водных растворов, а именно при электровыделении меди из растворов солей одновалентной меди<sup>35</sup> на монокристалло меди и при осаждении серебра из растворов  $\text{KAg(CN)}_2 + \text{KCN}$ ,  $\text{AgI} + \text{KJ}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ,  $\text{AgCl} + \text{NH}_3$  и  $\text{AgBr} + \text{NH}_3$  на монокристалле серебра<sup>36</sup>, также не соблюдалась полностью закономерность роста граней

кристаллов, установленная Странским. Для случая осаждения из раствора  $\text{KAg(CN)}_2$ :

$$v_{100} > v_{111} > v_{110}.$$

При электролизе растворов  $\text{AgCl}$   $v_{110} > v_{100} > v_{111}$ , и, наконец, при электролизе растворов  $\text{AgBr}$  —  $v_{110} > v_{111}$ .

Хорошее совпадение с теорией дали результаты другой работы Эрдей-Групп<sup>37</sup>, в которой также изучалось осаждение серебра из растворов  $\text{AgJ} + \text{KJ}$ ,  $\text{AgBr} + \text{KBr}$  и других солей на монокристалле серебра. Здесь чаще всего встречалась грань 111, затем грани 100 и 110, как и следует по теории.

Очевидно, что при электрокристаллизации условия более сложны, чем при конденсации паров металлов. В растворах и расплавах, подвергающихся электролизу, кроме ионов осаждающегося металла присутствуют анионы основной соли, катионы и анионы солей, введенных в качестве добавок, и, кроме того, молекулы растворителя. Отклонения значений скоростей осаждения от теоретической последовательности Эрдей-Групп объясняет тем, что различные составные части растворов, и в первую очередь анионы, по-разному адсорбируются на различных гранях. Это тем более вероятно, что адсорбция должна интенсивнее протекать на гранях с высокими значениями энергии отложения и скорости роста граней, закрытых адсорбционным слоем, будет уменьшаться. Следовательно, поверхностная энергия перераспределится по граням иным образом и изменится и ограничение кристалла. В расплавах причиной отклонения от равновесных форм является, повидимому, также адсорбция — простых или комплексных молекул и анионов.

#### [ТЕКСТУРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

1. Текстурой поликристаллического твердого тела называется совокупность всех наличных ориентаций отдельных кристаллов. В зависимости от того, преобладает ли какая-либо определенная ориентация кристаллов или же кристаллы не ориентированы и расположены беспорядочно, говорят о преобладании определенной кристаллографической оси текстуры или об ее отсутствии. Иногда под термином «текстура» понимают именно преобладание определенной ориентации кристаллов. В дальнейшем изложении будут использованы термины «ось текстуры» для указания одного или нескольких преобладающих направлений ориентации кристаллов относительно плоскости катода (именно перпендикулярно к этой плоскости) и «степень ориентации» для указания, разумеется, приближенного количества кристаллов, обладающих данной осью текстуры, по отношению к общему числу кристаллов.

Текстура определяет многие физико-механические свойства поликристаллического тела. В связи с этим большое число исследований посвящается изучению текстур электролитических осадков металлов. Знанию условий образования осадков с определенной осью текстуры и с определенной степенью ориентации имеет, впрочем, не только практическое, но и теоретическое значение, позволяя глубже вникнуть в процесс электроосаждения.

Для определения осей текстуры используются рентгенографические и электронографические методы. Результаты рентгенографических и электронографических исследований текстур электролитических осадков были рассмотрены в работе<sup>38</sup>, где исчерпывающе указана и библиография по этому вопросу.

На основании имеющегося экспериментального материала можно считать, что текстура электролитических осадков определяется следующими основными факторами: 1) величиной электродного потенциала; 2) направлением силовых линий, а следовательно, и геометрической формой катода

(«подложки» или «подкладки»), 3) кристаллической структурой катода; 4) скоростью осаждения металла, т. е. значениями ЛСК и СЗЦ; 5) наличием добавок или примесей.

2. Есть все основания полагать, что величина катодного потенциала должна влиять на степень ориентации и на появление той или иной оси текстуры. Сомнительно, чтобы различные ориентации кристаллов осадка были термодинамически одинаково вероятны. В работе Косолапова и Метт<sup>39</sup> отмечается, что во всех случаях параллельно с ростом катодной поляризации увеличивается и степень ориентации кристаллов осадка цинка. Аналогичное наблюдение было сделано Макарьевой для осадков никеля<sup>40</sup>. С другой стороны, электрохимические потенциалы различных граней должны быть различны, что обязательно предполагает связь между потенциалом металлического катода и степенью ориентации и характером оси структуры. Однако пока еще нет достаточного экспериментального материала, который подтвердил бы эти положения.

3. Геометрическая форма катода сильно влияет на текстуру электролитического осадка. При применении достаточно ровного плоского катода в условиях, благоприятствующих росту сравнительно крупных кристаллов, образуется характерная «волокнуистая» текстура. В этом случае кристаллы осадка вытянуты в длину по одной из своих кристаллографических осей, расположенной перпендикулярно к плоскости катода. Такая текстура обусловлена предпочтительным ростом осадка в направлении силовых линий, т. е. преобладанием ЛСК<sub>1</sub> над ЛСК<sub>2</sub>. В этом смысле можно считать, что ось текстуры всегда перпендикулярна плоскости катода. Однако в первую очередь определяет текстуру направление силовых линий, а направление силовых линий изменяется на краях катода и при наличии царапин и неровностей на плоской поверхности катода. Так, например, Филипс и Мейер<sup>41</sup> наблюдали изменение текстуры осадка и величины его кристаллов на краях царапин и впадин на катоде. Аналогичные явления были отмечены Глазуновым, а также Портвенном и Семболистом<sup>42</sup>. Связь между направлением силовых линий и ориентацией кристаллов осадка была также показана остроумными опытами Аридта<sup>43</sup>. В этих опытах перед посеребренным катодом на расстоянии 2 мм была поставлена диафрагма из непроводящего материала с круглым отверстием диаметром 1 мм. При осаждении меди кристаллики осадка были обнаружены на расстоянии до 8 мм от точки катода, лежащей против отверстия диафрагмы, причем по мере удаления от этой точки ось текстуры поворачивается, оставаясь приблизительно в направлении силовых линий.

4. Кристаллическая структура катода при известных условиях может оказывать влияние на текстуру осадка и на величину его кристаллов. Такое ориентирующее влияние подложки проявляется при малых плотностях тока, т. е. при малых значениях ЛСК. По всей вероятности, это связано с тем, что при малых значениях ЛСК, а следовательно, и при сравнительно небольших значениях величины катодного потенциала, может еще проявляться действие молекулярных сил кристаллов подложки. С ростом плотности тока и с увеличением катодного потенциала молекулярные силы становятся исчезающе малыми по сравнению с электрическими силами, вызванными наложением внешней э. д. с., и уже не могут влиять на характер осадка. С другой стороны, следует помнить, что осадок с определенной осью текстуры и с определенной степенью ориентации может быть получен только в определенных условиях. Поэтому текстура подложки оказывает влияние на текстуру осадка до тех пор, пока условия электролиза будут в достаточной мере соответствовать условиям получения осадка с текстурой подложки. Если же условия электрокристаллизации не способствуют воспроизведению структуры подложки, то по мере роста осадка размер и ориентация зерен будут все больше удаляться от первоначальных, т. е. осадок будет воспроизводить текстуру подложки (а также и размер зерен) только в тонких слоях.

Таким образом, влияние подложки сказывается в основном при малых плотностях тока, при достаточно крупнокристаллической структуре подложки и, в большинстве случаев, хотя это требование и необязательно, при осаждении металла на подложку из одноименного металла. При этом существенно, чтобы кристаллическая структура подложки была выявлена соответствующей очисткой или протравливанием поверхности. Если поверхность катода окислена, загрязнена или деформирована механическим путем (шлифовка, полировка), то осадок не воспроизводит текстуру подложки.

5. Связь между скоростью осаждения металла и его текстурой исследована еще совершенно недостаточно. В то же время известно, что очень мелкокристаллические осадки не имеют преобладающих осей текстуры. Отсюда следует, что высокие значения СЗЦ благоприятствуют образованию осадков с беспорядочно расположенными зернами или, быть может, образованию осадков, в которых современные методы исследования не могут обнаружить определенных осей текстуры. По мнению Вуда<sup>44</sup>, получение осадка с высокой степенью ориентации возможно лишь при плотностях тока, не превышающих некоторого критического значения. Такое требование объясняется тем, что для образования ориентированного осадка надо предоставить ионам при разрядке достаточное время, чтобы они не оседали беспорядочно.

Плотность тока, характеризующая в конечном счете скорость осаждения металла, оказывает сильное влияние на степень ориентации осадков. Косолапов и Метт<sup>39</sup> установили, что степень ориентации осадков цинка достигает максимальной величины при некоторой определенной плотности тока. Такие же результаты получены в недавно опубликованной работе Шевелева<sup>45</sup> для осадков цинка из ванны различного состава. Несколько ранее Архаров нашел аналогичную зависимость степени ориентации от плотности тока для осадков хрома<sup>46</sup>. Поэтому несомненно, что в ряде случаев повышение плотности тока до известных пределов, а следовательно, и рост СЗЦ, ведет к получению ориентированных осадков.

Очевидно, однако, что степень ориентации в первую очередь определяется геометрическими факторами и направлением силовых линий. Влияние плотности тока или скорости осаждения должно иметь вторичный характер. Необходимо, кроме того, помнить, что если и не во всех случаях, то сравнительно часто будут образовываться равновесные формы кристаллов осадка, а это само по себе предполагает определенное ограничение кристаллов и должно сказываться на их ориентации. Так, например, по данным Макарьевой<sup>40</sup>, при осаждении никеля при малых плотностях тока растут грани с индексами более высокого порядка и обладающие более высоким значением поверхностной энергии. При высоких плотностях тока становится возможным рост граней с меньшей поверхностной энергией, что приводит к изменению ограничения кристаллов и к появлению новых осей текстуры.

6. До сих пор в основном рассматривалось влияние различных факторов на степень ориентации кристаллов осадка, но не на появление той или иной оси структуры. Для осадка кристалла одной кристаллографической системы преобладание той или иной оси текстуры связано с изменением некоторых физических свойств и, в первую очередь, с блеском осадка. Так, например, для осадка металла, кристаллизующегося в кубической системе, ось текстуры (100) обуславливает больший блеск, чем ось текстуры (111) (см. работу Горбуновой<sup>47</sup>). Однако до сего времени не выяснены причины, которые вызывают в одном случае появление одной, а в другом случае — другой оси текстуры.

По данным Кочергина<sup>48</sup>, введение KCl в никелевый электролит приводит к появлению дополнительной оси текстуры (122), помимо основной оси (001). Имеются и другие указания о влиянии состава электролита на

изменение оси текстуры. В некоторых случаях ось текстуры изменяется при изменении плотности тока, как это имеет место при осаждении меди из простой кислой ванны<sup>49</sup>, где при малых плотностях тока образуется ось текстуры (110), сменяемая осью (112) при росте плотности тока до  $6 \text{ A/дм}^2$ . В этой же работе отмечается, что добавление гуминарабика ведет к исчезновению оси текстуры (110) в осадке меди. Палатник наблюдал обратное явление — возникновение ориентированных осадков цинка с осью текстуры, перпендикулярной плоскости (221), при введении добавок декстрина<sup>50</sup>.

В очень обстоятельной работе Юм-Розери и Уилли<sup>51</sup>, посвященной изучению электрoкpисталлизации хрома, установлен переход от оси текстуры, перпендикулярной плоскости (111), к отсутствию ориентации при повышении температуры.

Интересный случай появления новой оси текстуры отмечен Кокраном<sup>52</sup> при осаждении тонких слоев хрома на грани (111) монокристалла меди. В этом случае кристаллы хрома ориентируются гранями (110), параллельно граням (111) медного катода. Такого рода ориентация вызвана, вероятно, тем, что расстояния между элементами кристаллической решетки меди и хрома на гранях (111) и (110) соответственно различаются всего на 2%.

Очевидно, что появление той или иной оси текстуры имеет неслучайный характер, однако имеющийся экспериментальный материал не дает возможности дать единое объяснение всем наблюдаемым фактам. Все же есть основания полагать, что влияние различных добавок на возникновение определенной оси текстуры связано с адсорбцией их на гранях кристаллов. В остальных случаях ось текстуры определяется, вероятно, предпочтительным ростом граней с наибольшим значением энергии отложения в направлении силовых линий (см. выше, стр. 730 и 733).

Макарьева наблюдала, что добавки различных веществ — сульфатов натрия, калия, лития и аммония, изоамилового спирта, фурфурола и пиридина — влияют на степень ориентации осадков меди и обуславливают появление определенных осей текстуры<sup>53</sup>. Подобное действие добавок Макарьева объяснила их адсорбцией на различных гранях электролитических кристаллов меди.

7. Суммируя весь имеющийся материал об условиях образования текстурированных осадков, можно отметить следующие основные положения:

1) Ось текстуры обычно совпадает с направлением силовых линий. В связи с этим существенное значение имеет геометрическая форма катода и другие факторы, влияющие на распределение и направление силовых линий.

2) Структура подложки может определять структуру и текстуру осадка только при малых плотностях тока.

3) Скорость осаждения осадка металла различна для различных граней и поэтому изменение плотности тока вызывает появление той или иной оси текстуры. Степень ориентации осадков также зависит от плотности тока и в некоторых случаях она увеличивается с ростом плотности тока.

4) Появление определенных осей текстуры связано с величиной электродного потенциала, поскольку потенциалы различных граней не являются одинаковыми.

5) Адсорбция различных добавок на определенных гранях кристаллов осадка ведет к изменению оси текстуры.

6) В целом влияние внешних условий на выбор оси текстуры и на степень ориентации осадка исследовано недостаточно и требует дальнейшего изучения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Горбунова, П. Данков, Усп. хим., 1948, 17, 710.—2. A ten, Boerlage, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1920, 39, 720.—3. S. Wernick, Trans. Faraday Soc., 1928, 24, 361.—4. А. Самарцев, ДАН, 1935, 2, 478;—4. А. Самарцев, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, М., 1941, стр. 133.—5. К. Горбунова, А. Ваграмян, ДАН, 1934, 4, 443.—6. А. Ваграмян, ЖФХ, 1937, 9, 511.—7. А. Ваграмян, С. Алемян, ЖФХ, 1937, 9, 517.—8. Н. Ваграмян, ЖФХ, 1940, 14, 1132.—9. Э. Саркисов, ДАН, 1939, 23, 678.
10. A. Glazunov, C. Rada, Balčar, Chem. Listy, 1932, 26, 12.—11. A. Glazunov, Chim. et Ind., 1932, 27, 401.—12. A. Glazunov, C. Rada, Chim. et Ind., 1933, 29, 786.—13. A. Glazunov, J. Janoušek, Chim. et Ind., 1933, 29, 739.—14. A. Glazunov, J. Janoušek, Chem. Listy, 1933, 27, 457.—15. A. Glazunov, A. Roškot, Coll. Trav. chim. Tchecosl., 1933, 5, 179.—16. A. Glazunov, C. Kouřil, Chem. Listy, 1933, 27, 489.—17. A. Glazunov, E. Bartuněk, Chem. Listy, 1933, 27, 172.—18. A. Glazunov, Z. phys. Chem., 1934, 167, 399.—19. A. Glazunov, B. Hönz, Chem. Obzor, 1934, 9, 124.
20. A. Glazunov, L. Schleich, Coll. trav. chim. Tchecosl., 1935, 7, 306.—21. A. Glazunov, R. Souček, Chem. Listy, 1937, 31, 129.—22. A. Glazunov, E. Drescher, Chem. Listy, 1936, 30, 145.—23. A. Glazunov, J. Teindl, J. Halík, Chem. Listy, 1935, 29, 131, 217.—24. A. Glazunov, E. Drescher, Metallwarenind., 1936, 34, 131.—25. A. Glazunov, K. Valečka, Chem. Listy, 1935, 29, 359.—26. A. Glazunov, Korrosion und Metallschutz, 1943, 19, 105.—27. В. Кузнецов, Физика твердого тела, Томск 1937, т. 1, стр. 90—98.—28. I. Stranski, R. Kaischew, Z. Kristallogr., 1931, 78, 373.—29. W. Kossel, Naturwissenschaften, 1930, 18, 801.
30. M. Straumanis, Z. phys. Chem. 1931, B. 13, 316.—31. M. Straumanis, Z. phys. Chem., 1932, B. 19, 63.—32. M. Straumanis, Z. phys. Chem., 1934, B. 26, 246.—33. M. Straumanis, Z. phys. Chem. 1935, B. 30, 132.—34. T. Erdey-Gruz, R. Kardos, Z. phys. Chem., 1937, 178, 255.—35. T. Erdey-Gruz, E. Frankl, Z. phys. Chem., 1937, 178, 266.—36. T. Erdey-Gruz, Naturwissenschaften, 1933, 21, 799.—37. T. Erdey-Gruz, Z. phys. Chem., 1935, 172, 157.—38. G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe, Berlin, 1939.—39. Г. Косолапов, Б. Метт, Ж. техн. физ., 1939, 9, 1421.
40. С. Макарьева, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 4—5, 573.—41. A. Philips, W. Meyer, J. Electrodep. Techn. Soc., 1937, 13, 17.—42. A. Portevin, M. Cymbaliste, Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 1211.—43. K. Arndt, Technische Elektrochemie, Stuttgart 1929, стр. 368.—44. W. Wood, Proc. Phys. Soc., 1941, 43, 138.—45. А. Шовелев, Ж. техн. физ., 1946, 16, 1299.—46. В. Архаров, Ж. техн. физ., 1936, 6, 1777.—47. К. Горбунова, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 5—6, 1175.—48. С. Кочергин, Ж. техн. физ., 1946, 16, 1325.—49. С. Макарьева, Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1940 год, стр. 142.
50. Л. Палатник, Ж. техн. физ., 1936, 6, 1624.—51. W. Hume-Rothery, M. Wyllie, Proc. Roy. Soc., 1943, A. 181, 331.—52. W. Cochran, Proc. phys. Soc., 1936, 48, 723.—53. С. Макарьева, ЖФХ, 1943, 17, 168.