НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

I. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СДВИГА ПОТЕНЦИАЛА РАЗРЯДА ИОНОВ ЗА СЧЕТ ЭНЕРГИИ СМЕЩЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

Рассмотрение вопроса о совместном разряде ионов двух или нескольких металлов с образованием сплава на катоде представляет не только теоретический, но и практический интерес в связи с разработкой методов и усовершенствованием процессов получения металлических покрытий, обладающих специальными, необходимыми для техники свойствами.

К настоящему времени известно много сплавов, которые могут быть получены электролитическим путем.

В статье Фауста [1], в которой автор дает обзор работ по электролитическому получению сплавов за 10 лет (с 1930 по 1940 г.), цитируется свыше 250 работ по получению сплавов. За период с 1940 по 1954 г. число опубликованных работ по сплавам также очень велико.

В большинстве этих исследований ставилась чисто практическая задача отыскания возможностей получения сплава тех или иных металлов. В них содержатся материалы, относящиеся к вопросу о зависимости состава электролитического осадка от состава раствора, плотности тока и других условий электролиза. Весьма ограниченное число работ посвящено изучению механизма электрокристаллизации сплавов.

В результате изучения литературы по вопросу о получении сплавов можно установить, что путем электролиза могут быть получены сплавы, в состав которых входят металлы, не выделяющиеся в чистом виде на катоде. К их числу относятся такие, которые не могут быть выделены из водных растворов в чистом виде из-за значительного электроотрицательного потенциала их выделения [2], а также такие, как Mo, W и Re, выделяющиеся на катоде в чистом виде лишь с очень малыми выходами по току [3]. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию возможности получения различных сплавов, многие основные вопросы этой проблемы остаются неразрешенными.

Совершенно недостаточны наши сведения о фазовой природе сплавов, возникающих при электролизе. Во многих случаях остается открытым вопрос о том, является ли полученный на катоде сплав механической смесью кристаллов чистых металлов, или в процессе электролиза возникает фаза твердого раствора или интерметаллического соединения; совсем мало данных, характеризующих соответствие фазового состава сплава с диаграммой равновесия этой системы.

Недостаточно изучен вопрос об основных условиях, определяющих возможность соосаждения ионов двух или нескольких металлов.

Как известно, соосаждение двух сильно отличающихся по своим потенциалам металлов может происходить в условиях предельного тока диффузии для более благородного металла. В этом случае, однако, осадки нередко оказываются рыхлыми; в связи с этим большой интерес представляет метод сближения потенциалов разряда осуществляемого различными путями. Это сближение может быть достигнуто путем изменения активности ионов в растворе (например, в результате комплексообразования

и др.) или под влиянием специального воздействия на кинетику процесса (изменения хода кривых $I—E$).

Потенциалы выделения могут оказаться сближенными также в результате смещения потенциалов разряда ионов за счет энергии взаимодействия компонентов при образовании сплава.

В литературе, посвященной вопросу электрокристаллизации сплавов, довольно часто встречаются указания на то, что при совместном разряде ионов двух или нескольких металлов выделение их может происходить при потенциалах, несколько более положительных, чем равновесный потенциал соответствующего металла в растворе собственных ионов той же концентрации [4—7]. В качестве классического примера обычно приводится процесс разряда ионов натрия на поверхности ртути с образованием амальгамы натрия. Разряд ионов натрия в этих условиях начинается при потенциале более положительном, чем равновесный, на величину, близкую к 1 V. Это облагораживание потенциала разряда связано, как уже отмечалось, с выделением некоторого количества энергии при образовании сплава.

Подобным образом во всех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовать твердый раствор или химическое соединение, можно надеяться на некоторое облагораживание потенциалов разряда ионов. Однако это облагораживание потенциала при образовании сплава происходит как в отношении одного, так и в отношении другого компонента. В итоге одностороннего сдвига потенциалов выделения разность между ними может как вырасти, так и уменьшиться или же сохранить свое первоначальное значение.

Сближение потенциалов при этом может возникнуть в том случае, если облагораживание потенциала, происходящее при образовании сплава, в отношении обоих компонентов, окажется большим для электроотрицательного металла. В этих случаях возникает возможность электролитического получения в виде сплава таких металлов, которые не могут быть получены в чистом виде при электроосаждении из водных растворов.

В связи с этим большое значение приобретает задача нахождения расчетных или экспериментальных путей для количественной оценки сближения потенциалов выделения за счет «энергии смешения».

Существует ряд методов, позволяющих с той или иной степенью точности определять величины «энергии смешения» в случае металлических систем. На основе этих данных, как будет показано ниже, возможно вычисление изменения парциальной молярной свободной энергии и обусловленного ею смещения потенциалов выделения компонента при его вхождении в сплав.

В ряде случаев изменение парциальной молярной свободной энергии компонентов при вхождении их в сплав может быть без особых трудностей найдено экспериментально. Так, в случае систем, включающих компоненты с различной и достаточно высокой упругостью пара, соответствующие значения могут быть получены из данных по изменению упругости пара в результате смешения [8—10].

Величина смещения потенциала выделения более электроотрицательного компонента может быть непосредственно найдена на основе данных измерения электродвижущей силы элемента, состоящего из исследуемого сплава и металла, погруженных в раствор соли более электроотрицательного металла. Электрод должен состоять из металла наиболее электроотрицательного из всех компонентов, входящих в сплав [11].

С целью приближения условий опыта к обратимым и поддержания постоянства состава сплава (А—В) на поверхности электрода измерение э. д. с. цепи:

Сплав (А — В)	Раствор соли электроотрицательного метала (В)	Металл (В)

осуществляется обычно при повышенных температурах, в предположении, что диффузия атомов металла в глубь электрода достаточно велика. В качестве электролита приходится чаще всего пользоваться расплавленными солями соответствующих металлов. Надежность определения сдвига потенциалов этим способом связана с требованием обратимости электродов в растворе, как известно, не всегда достижимой, и достаточной разности в значениях потенциалов компонентов A и B.

Упомянутые здесь (лишь частично) условия, ограничивающие использование методов экспериментального определения величин изменения парциальной молярной свободной энергии или непосредственно — смещения потенциала, выдвигают задачу рассмотрения вопроса о возможности и практической ценности методов термодинамического расчета сдвига потенциалов выделения компонентов за счет энергии смешения. К сожалению, литературные данные, относящиеся к этому вопросу, весьма ограничены.

Для вычисления величины смещения потенциала разряда ионов при электроосаждении сплава за счет энергии смешения по общеизвестному из термодинамики соотношению: $\Delta E = \Phi/nF$, необходимо знать происходящее при этом уменьшение парциальной молярной свободной энергии осаждаемого вещества.

Вычисление величины Φ осуществляется по данным дифференциальных теплот смешения по известному термодинамическому соотношению

$$\overline{\Phi} = \overline{U} - T\overline{S}.$$

Изменением объема применительно к данному случаю можно пренебречь.

Следует отметить, что величина $\overline{U}$ в этом уравнении представляет собой дифференциальную теплоту смешения. Как известно, интегральная теплота смешения представляет собой ту теплоту, которая выделяется при смешении определенных количеств чистых компонентов A и B. Дифференциальная же теплота смешения представляет собой теплоту, рассчитанную на один моль чистого вещества, бесконечно малое количество которого прибавляется к раствору заданной концентрации.

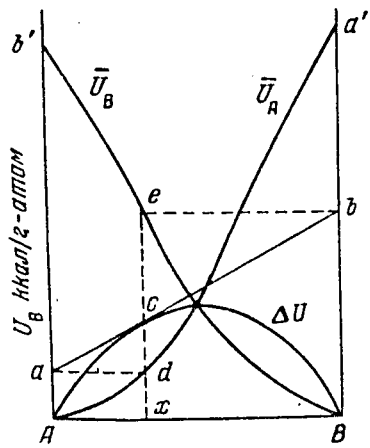
При электроосаждении металла можно представить себе, что каждый атом компонента разряжается на поверхности сплава уже заданной концентрации, т. е. процесс протекает в условиях, соответствующих выделению дифференциальной теплоты смешения. Кроме того, уже из самих определений дифференциальной и интегральной теплот смешения видно, что термодинамические расчеты следует проводить на основе данных дифференциальных теплот. Вместе с тем, в большинстве случаев, в справочных таблицах и работах приводятся значения интегральных теплот образования сплавов; это объясняется тем, что для различного рода термохимических расчетов более удобно пользоваться именно этими величинами.

Для перехода от интегральных теплот к дифференциальным можно воспользоваться способами пересчета, предложенными в литературе [12, 13].

Для систем, компоненты которых способны образовать непрерывный ряд твердых растворов, наиболее удобен аналитический способ вычисления.

Для систем металлов, характеризуемых более сложными диаграммами равновесия (например, несколько твердых растворов, наличие нескольких химических соединений и др.), вычисление дифференциальных теплот проще осуществляется графическим способом нахождения парциальных величин из данных экспериментально установленной зависимости интегральной теплоты смешения от концентрации.

Предположим, что необходимо найти величины дифференциальных теплот $\overline{U}_A$ и $\overline{U}_B$ для сплава, содержащего x молей компонента А и $(1-x)$ молей компонента В, где x — молярная доля. Для этой цели следует провести касательную к кривой в точке, соответствующей концентраии x (линия abc, см. рисунок). В точке пересечения касательной с ординатами, отвечающими концентрациям $n_A=1$, $n_B=0$ и $n_A=0$, $n_B=1$, получают соответствующие величины дифференциальных теплот $\overline{U}_A$ и $\overline{U}_B$. Пользуясь этим методом можно построить кривые, отвечающие значениям дифференциальных теплот для сплавов различных составов. На рисунке кривая Aa' представляет собой изменение дифференциальной теплоты растворения компонента A в сплавах с различным содержанием его. Аналогично, кривая Bb' дает зависимость теплоты от концентрации при растворении компонента В в сплаве. В том случае, если два компонента образуют химическое соединение, например АВ, и при этом не наблюдается областей твердых растворов, значения молярных интегральных и дифференциальных теплот совпадают [14].



Останавливаясь на вопросе об экспериментальном определении энергии смешения, необходимой для расчета величины Ф, следует указать, что использование обычных термохимических методов, дающее удовлетворительные результаты для систем с низкими температурами плавления, встречает серьезные затруднения в случае тугоплавких металлов. В последних случаях целесообразнее использовать дифференциальный метод; в этом методе теплота смешения определяется как разность между теплотой взаимодействия чистых металлов с каким-либо третьим веществом (в частности, с теплотой растворения их в кислоте) и теплотой взаимодействия сплава с этим же веществом. В случае малых величин теплот смешения точность результатов снижается (ошибки могут достигать $\pm 10\%$) [15].

В связи с отмеченными здесь трудностями число термохимически исследованных сплавов невелико, а детально изученные системы насчитываются единицами. Чрезвычайно мало число данных для систем, характеризуемых непрерывным рядом твердых растворов. Некоторые термохимические данные, относящиеся к сплавам, можно найти в цитированных выше работах Бильца, а также Олендера и Кубашевского. Трудности, с которыми связано непосредственное определение теплот смешения в случае металлических систем, приводят к необходимости отыскания других путей для расчета этих величин. С этой точки зрения, значительный интерес вызывает возможность использования результатов исследований, связанных с разработкой методов теоретического построения диаграмм плавкости. Представляется возможным использовать этот метод в обратном направлении — вычислять теплоты смешения из данных экспериментально построенной диаграммы равновесия этой системы.

Из обзора литературы по вопросу теоретического построения диаграмм равновесия для простейших случаев можно вывести положительное заключение о подобном пути для нахождения теплот смешения в случае компонентов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

Вычисления могут быть проведены, например, с использованием уравнений, выведенных в работе В. И. Данилова и Д. С. Каменецкой [16]. Соответствующее уравнение имеет следующий вид:

$$U'(1-2x) - U''(1-2y) - Q_a \frac{T_a - T}{T_a} + Q_b \frac{T_b - T}{T_b} + RT \ln \frac{x(1-x)}{(1-x)y} = 0. \quad (1)$$

В уравнении U' и U'' являются теплотами смешения для первой и второй фаз, x и y — концентрации в первой и второй фазах компонента A, Q_a и Q_b — теплоты плавления чистых компонетов. В это уравнение входят две неизвестные величины U' и U''. Принимая, что U' и U'' мало зависят от температуры, можно составить систему уравнений для двух температур T_1 и T_2 и соответственно двух концентраций x_1, x_2, y_1 и y_2. Решая эти уравнения совместно, можно определить величины U' и U''.

Сходное уравнение в несколько более общем виде было выведено Б. Я. Пинесом [17]:

$$RT = \frac{y(1-y)U_0'' - [x^2 + y(1-2x)]U_0' - kq[(1-y)T_a + yT_b]}{(1-y)\ln\frac{1-x}{1-y} + y\ln\frac{x}{y} - q} =$$

$$= \frac{[y^2 + x(1-2y)]U_0'' - x(1-x)U_0' - kq[(1-x)T_a + xT_b]}{(1-x)\ln\frac{1-x}{1-y} + x\ln\frac{x}{y} - q}, \qquad (2)$$

где $q = \frac{S_0' - S_0''}{N}$ — скачок энтропии при фазовом переходе.

Уравнения (1), (2), были получены в результате применения метода теоретического построения кривых распада твердого раствора, предложенного впервые Беккером, к случаю равновесия в системах, включающих фазовые переходы. Вывод уравнения (2) осуществлен в предположении о том, что разность энтропий сосуществующих фаз определяется лишь типом кристаллических решеток фаз и не зависит от состава. Оба уравнения (1) и (2) выведены в предположении, что энергия смешения не зависит от концентрации. Следует отметить, что в дальнейшем Б. Я. Пинесом, а также авторами одной из более поздних работ в этой области — И. Л. Аптекарем и Б. Н. Финкельштейном [18] — уравнения кривых фазовых превращений были уточнены путем учета искажений решетки, обусловливающих изменение энергии смешения при изменении состава системы. Б. Я. Пинес и Я. Е. Гегузин осуществили проверку соответствия уравнения (2), к которому может быть сведено и уравнение (1) с данными экспериментально построенных диаграмм плавкости [19].

Для систем Cu—Ni соответствие оказалось весьма удовлетворительным; также хорошо совпадающие результаты были получены для систем Ag—Pd, Ag—Au и Cu—Pd. Для системы висмут — сурьма было найдено, что теоретически построенная кривая ликвидуса совпадала с экспериментальной, в то время как экспериментально установленное положение линии солидуса не совпадало с теоретически построенной. Авторы объяснили возникшее расхождение неравновесным переходом из твердого в жидкое состояние.

Вышеизложенное указывает на возможность использования данных экспериментально построенных диаграмм плавкости для количественной оценки при помощи уравнений типа (1) и (2) величины энергии, выделяющейся при образовании твердого раствора того или иного состава.

При переходе от систем, характеризуемых диаграммами плавкости с непрерывным рядом твердых растворов, к более сложным системам, уравнения (1) и (2) оказываются неприменимыми для вычислений, так как система уже не будет удовлетворять граничным условиям, использованным при выводе этих уравнений.

Для того чтобы перейти от теплот смешения к изменению свободной энергии, необходимо знать изменение энтропии при смешении $\Delta\Phi = \Delta U - T\Delta S$. Для случая образования непрерывного ряда твердых растворов интегральное значение энтропии может быть подсчитано, исходя из вероятности распределения N атомов между N_a и N_b местами. Для одного моля

сплава имеем $\Delta S = -R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$, где x — концентрация компонента A, выраженная в молярных долях. Таким образом изменение свободной энергии выразится

$$\Delta\Phi = U - RT\,[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \qquad (3)$$

Данное уравнение применимо только для неупорядоченных твердых растворов AB. Для систем, характеризуемых диаграммами более сложного типа, эти вычисления не могут быть применимы.

В большинстве случаев для конденсированных металлических систем значения интегральных изменений энтропии при невысоких температурах сравнительно малы и в том случае, когда значения теплот смешения достаточно велики (десятки больших калорий), членом $T\Delta S$ можно пренебречь. При значениях теплот смешения, соответствующих нескольким большим калориям, член $T\Delta S$ может явиться уже существенной величиной, и пренебрежение им может привести к значительным ошибкам.

Так, например, в системе Au—Cd интегральная теплота смешения составляет около 0,7 ккал на г-атом сплава, а соответствующее изменение интегральной свободной энергии системы оказывается около 5 ккал/г-атом. Вопрос об изменении энтропии при образовании сплава довольно подробно освещен в статье Кубашевского и Шнейдера [20]. Соответствующие указания о методах расчета величин парциальной молярной энтропии имеются в работе Олендера [21]. Необходимость знания изменений парциальной молярной энтропии компонентов при смешении может быть устранена при использовании теоремы Нернста.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены способы расчета сдвига потенциала разряда металлических ионов, возникающего в результате взаимодействия компонентов при образовании сплава. Величина может быть рассчитана как непосредственно из термохимических данных, так и из данных для изменения свободной энергии, полученных путем измерения изменений упругости пара в системе, или из данных электродвижущей силы соответственно построенной цепи. Необходимые при расчете значения величин энергии смешения компонентов, наряду с использованием обычных термохимических методов, могут быть найдены из данных экспериментально построенных диаграмм равновесия путем, обратным тому, который был предложен в литературе для теоретического построения диаграмм из термохимических данных.

2. Рассмотрены практически удобные пути перехода от интегральных величин энергий смешения к дифференциальным, необходимым для расчета процессов при электроосаждении сплава на катоде.

3. Рассмотрен вопрос о неизбежных в такого рода расчетах допущениях, обусловленных недостаточностью сведений об изменении энтропии при фазовых переходах, связанной с трудно поддающимися контролю искажениями решетки.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Faust, Trans. Electrochem. Soc., 78, 383, 1940.
2. Ю. М. Полукаров, Автореферат диссертации, ИФХ АН СССР, М., 1953.
3. L. Intema, M. Ksycki, Journ. Electrochem. Soc., 96, 48, 1949.
4. F. Foerster, Electrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig, 1931, стр. 368.
5. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, серия химическая, 893, 1938.
6. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951, стр. 634.
7. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, Москва, 1951, стр. 374.

8. J. Hildebrand, Trans. Electrochem. Soc., 22, 319, 1912.
9. R. Hargreaves, Journ. Inst. Metals., 64, 115, 1931.
10. E. Burmeister, K. Jellinek, Zs. phys. Chem., A, 165, 121, 1933; K. Jellinek, G. Rosner, Zs. phys. Chem., 152, 67, 1931.
11. A. Oländer, Zs. phys. Chem., A 163, 707, 1933; A. 168,, 274, 1934; A, 169, 260, 1934; A 171, 425, 1935; A, 173, 284, 1935; Zs. Metallkunde, 29, 361, 1937.
12. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
13. K. Fredenhagen, Zs. Elektrochem., 48, 136, 1942.
14. C. Waaner, Termodynamik metallischer Mehrstoffsysteme, Leipzig, 1940.
15. W. Biltz, Zs. anorg. all. Chem., 37, 134, 1924; Zs. Angew. Chem., 48, 729, 1935; Zs. Metallkunde, 29, 78, 1937.
16. В. И. Данилов, Д. С. Каменецкая, Журн. физ. химии, 22, 69, 1948.
17. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, 411, 1943; Журн. физ. химии 23, 625, 1949.
18. И. Л. Аптекарь, Б. Н. Финкельштейн, ЖЭТФ, 21, 900, 1951.
19. Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, ДАН, 75, 387, 535, 1950.
20. O. Kubaschewski, A. Schneider, Zs. Elektrochem., 49, 261, 1943.
21. A. Oländer, Zs. Metallkunde, 29, 363, 1937.