НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

IV. ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

При исследовании механизма электроосаждения сплавов и особенно возможностей возникновения на катоде той или иной фазы существенно важными оказываются данные о потенциале катода и характере его изменения в течение процесса.

Изменения потенциала катода в процессе соосаждения двух металлов в первую очередь являются следствием изменений состава раствора вблизи катода в результате неодинакового потребления ионов различного сорта при образовании сплава, ибо, как правило, соотношения компонентов в сплаве и в растворе не совпадают. Процесс осложняется явлениями адсорбции, зависящей от потенциала катода и его природы, а также явлениями диффузии составных частей раствора к месту их потребления. Можно ожидать, что отмеченный сложный характер процесса, протекающего на катоде, должен привести к изменениям его потенциала во времени, имеющим односторонне направленный или периодический характер.

В ряде работ отмечалось наличие периодических колебаний потенциала катода, сопровождающих процесс совместного осаждения двух металлов; однако вопрос об их природе, непосредственно связанный с решением вопроса о том, происходит ли процесс разряда ионов металлов одновременно, или путем периодического чередования, остается до сих пор открытым.

Большое значение для понимания механизма явлений, протекающих на катоде в процессе образования сплава, имеют также данные, характеризующие изменение потенциала в первый момент после включения тока.

Исследованием потенциала электрода с целью выяснения механизма электрохимических реакций занималось довольно много исследователей. Однако материалы этих работ не всегда позволяют сделать определенные выводы о природе процессов, вызывающих изменения потенциала катода в процессе электролиза. В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением лишь тех работ, в которых исследовались изменения потенциала в процессе электроосаждения сплавов.

Мейер и Филлипс [1] изучали изменение потенциала в процессе электроосаждения сплавов меди с кадмием и меди со свинцом. Изменения потенциала отмечались саморегистрирующим милливольтметром. Ими было обнаружено, что при совместном осаждении меди со свинцом и меди с кадмием потенциал периодически менялся. Наблюдавшиеся отклонения доходили до 50 mV и имели период колебания около 6 мин. П. Ф. Михалев [2] наблюдал самопроизвольные изменения силы тока и потенциала при осаждении сплава кадмия с цинком. Измерение потенциала катода производилось потенциометрически. Самопроизвольные колебания потенциала наблюдались только в присутствии добавок кофеина и декстрина. В случае добавки декстрина к сернокислой ванне наблюдались колебания силы тока в пределах 1 mA, а потенциала в пределах 0,3 V. Приблизительно такие же колебания наблюдались в случае добавления к раствору кофеина. В присутствии желатины или пептона никаких колебаний обнаружено не было. Автор отмечает, что наилучшие по своему виду осадки получались именно в тех случаях, когда имели место самопроизвольные изменения потенциала катода. Эти колебания автор объяснил сменяющими друг друга процессами разряда ионов цинка и ионов кадмия. Изменения потенциала катода в процессе выделения кадмия с цинком из растворов их сернокислых солей с добавкой 3% декстрина изучались А. Т. Ваграмяном

[3]. Автор применил автоматическую запись потенциала катода. Сила тока в цепи, в отличие о предыдущей работы, поддерживалась постоянной. Им был получен ряд кривых, анализ которых привел автора к заключению о том, что возникновение периодических колебаний связано с изменениями величины растущей поверхности в процессе электролиза.

Настоящее исследование ставилось с целью выявления зависимости характера изменения потенциала катода от фазового строения образующегося сплава (непрерывный ряд твердых растворов, несколько твердых растворов, образование химического соединения или эвтектическая смесь). Основное внимание было обращено на решение вопроса о том, протекает ли разряд ионов обоих металлов одновременно или последовательно и в какой мере тип возникающей структуры осадка связан с электрохимическими характеристиками процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации изменений потенциала катода был применен шлейфовый осциллограф с усилителем постоянного тока. Общая схема для регистрации колебаний изображена на рис. 1.

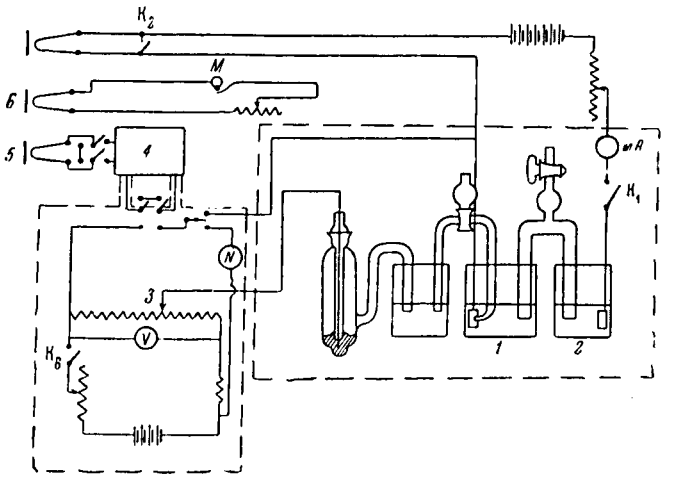


Рис. 1. Принципиальная схема установки для регистрации потенциала катода в процессе осаждения сплава

Катод *1* и анод *2* во избежание влияния продуктов, образующихся у анода, особенно в случае нерастворимых анодов, помещались в различные сосуды, соединенные сифоном. Потенциал катода определялся по отношению к насыщенному каломельному электроду. В том случае, когда работа велась с растворами солей серебра или ртути, в цепь добавочно включался промежуточный сосуд с раствором азотнокислого калия. Электродвижущая сила элемента катод—каломельный электрод подавалась на вход усилителя постоянного тока. Избыток напряжения компенсировался встречной э. д. с., которая снималась с потенциометра *3*. В качестве нуль-инструмента служил микроамперметр, включенный на выходе усилителя. Усилитель *4* вместе со шлейфом обеспечивал чувствительность 1mV на 1 *мм* на ленте осциллографа. Сопротивление входа усилителя $4 \cdot 10^6 \Omega$. Для предохранения шлейфа *5* от перегрузки использовалось реле максимального тока. Шлейф *6* использовался для регистрации времени на ленте осциллографа. Скорость движения ленты могла меняться от 10 до 6000 *см/мин*.

В настоящей статье приводятся данные, характеризующие процесс электрокристаллизации сплавов серебро — ртуть и серебро —кадмий.

Совместный разряд ионов серебра и ртути. Первоначально нами была исследована система серебро—ртуть, представлявшая интерес ввиду того, что близость потенциалов выделения этих металлов не потребовала применения добавочных мер для их сближения

Это давало возможность получить электролитическую ванну для получения сплава без добавок комплексообразователей или поверхностно-активных веществ, присутствие которых осложнило бы рассмотрение механизма процесса. Кроме того, разряд ионов на поверхности жидкой ртути должен был исключить влияние структурных факторов на процесс.

Процесс совместного разряда ионов серебра и ртути изучался в растворах 0,01 N $AgNO_3$ и 0,002 N $Hg_2(NO_3)_2$. При составлении электролита особое внимание обращалось на чистоту солей азотнокислого серебра и азотнокислой ртути; кроме того, соли были предварительно прокалены для удаления органических примесей.

Осциллографически регистрировались потенциалы катода при осаждении серебра на ртути, ртути на ртути и совместном осаждении серебра и ртути на поверхности ртути. В качестве катода служила поверхность ртути, выступающей из отверстия загнутой кверху стеклянной трубки. Непосредственно к поверхности ртутного катода (площадью 1,5 $см^2$) подводился кончик стеклянного ключа; при этом обращалось внимание на то, чтобы вдавливания капилляра в поверхность ртути не происходило. В некоторых опытах, учитывая возможность изменения формы мениска при поляризации, капилляр отводился от поверхности ртути на расстояние 0,1—0,2 $мм$ от поверхности катода. При исследовании катодного потенциала в процессе электроосаждения ртути на ртути в большом интервале плотностей тока (от 0,5 до 6 $mA/см^2$) изменений потенциала катода не было обнаружено. Осциллограммы представляли собой прямые линии, параллельные оси времени. В случае совместного выделения серебра и ртути, при плотностях тока, меньших 25 $mA/см^2$, в условиях установившегося процесса также не наблюдалось изменений потенциала катода во времени. При включении тока наблюдалось, вначале резкое, а затем постепенное повышение потенциала до постоянного значения. После установления потенциала значения его оставались неизменными. При переходе к более высоким плотностям тока (37 $mA/см^2$ и выше) наблюдались резкие скачки потенциала, доходящие до 60 mV (рис. 2). В случае разряда одних ионов серебра на поверхности ртути из раствора азотнокислого серебра скачки потенциала наблюдались уже при плотностях тока, начиная с 15 $mA/см^2$. Как в случае совместного выделения ртути и серебра при плотностях тока, близких к 37 $mA/см^2$, так и в опытах по осаждению чистого серебра при 15 $mA/см^2$, колебания потенциала имели довольно закономерный характер и были вполне воспроизводимы. При больших плотностях тока колебания потенциала становились менее закономерными, хотя их общий характер оставался прежним (рис. 3).

Путем микроскопического наблюдения за поверхностью ртутного катода было установлено, что при плотностях тока, для которых колебаний потенциала не обнаруживается, поверхность ртути остается жидкой, т. е. выделяющееся серебро полностью растворяется в ртути. В случае плотностей тока, при которых были обнаружены сильные колебания потенциала, поверхность ртути оказывается покрытой твердой пленкой, по-видимому, из α-фазы сплава серебра с ртутью, на которой со временем развивались дендриты из серебра или, в случае совместного разряда серебра и ртути, их сплава. По достижении определенных размеров дендриты исчезали с поверхности ртути. При сравнительно низких плотностях тока на всей поверхности рос только один дендрит. После исчезновения выросшего дендрита начинал расти новый и т. д. Время от начала роста одного дендрита до исчезновения его в точности соответствовало промежуткам времени между минимумами потенциала, регистрируемого на ленте осциллографа. При более высоких плотностях тока дендриты возникали уже по всей поверхности, также периодически исчезая, что и отмечалось на осциллограмме в виде соответствующих не вполне закономерных скачков.

Периодическое появление и исчезновение дендритов на поверхности ртутного катода, первоначально довольно быстро покрывающегося твер-

дой пленкой из сплава серебра с ртутью, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Если на некотором этапе электролиза создаются условия, способствующие возникновению дендрита, то в дальнейшем, в силу концентрационно-диффузионных условий, в основном развивается дендрит, а отложение серебра на других участках прекращается. В то же время на поверхности ртути под дендритом непрерывно протекает процесс растворения твердой пленки α-фазы с образованием жидкого сплава.

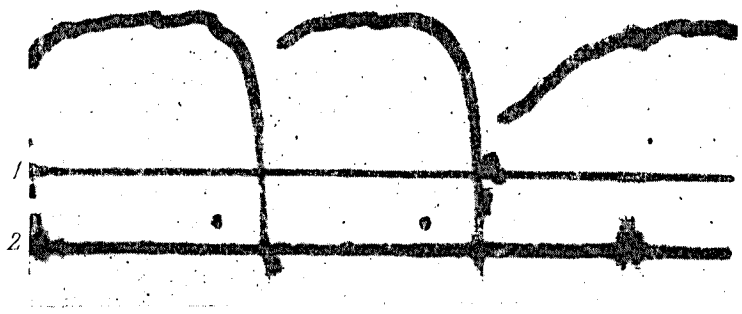


Рис. 2. Осциллограмма процесса осаждения сплава ртуть—серебро; $D_к$ 37 mA/см²: *1*—характеризует изменение потенциала катода во времени; *2*—характеризует силу тока в цепи ячейки, расстояние между точками соответствует интервалу времени 30 сек.

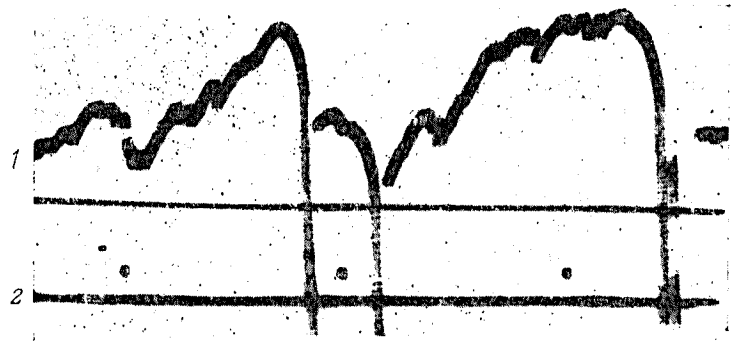


Рис. 3. Осциллограммы процесса осаждения сплава ртуть—серебро; $D_к$ 50 mA/см²: *1*—характеризует изменение потенциала катода во времени; *2*—характеризует силу тока в цепи ячейки, расстояние между точками соответствует интервалу времени 30 сек.

Со временем пленка серебра, на которой возник дендрит, оказывается целиком растворенной, и дендрит погружается в ртуть. Понятно, что чем толще основная пленка сплава на поверхности ртути, тем до больших размеров успевает вырасти дендрит. Так как пленка по всей поверхности имеет, по-видимому, приблизительно одинаковую толщину, то и полное растворение ее требует примерно одинакового времени. Описанный характер явлений объясняет тот факт, что все дендриты при данной плотности тока вырастают до одинаковых размеров, а обусловленные этим колебания потенциала имеют закономерный характер. С этой точки зрения становится понятным появление скачков в случае осаждения чистого серебра при более низкой плотности тока, чем это имеет место при совместном разряде ионов серебра и ртути.

Совместный разряд ионов кадмия и серебра. Для совместного разряда ионов кадмия и серебра использовался раствор, содержащий 44 *г/л* окиси кадмия, 120 *г/л* цианистого натрия и 48 *г/л* сернокислого натрия. К одному литру такого раствора добавлялось 100 *мл* раствора из 70 *г/л* цианистого серебра и 80 *г/л* цианистого натрия. Соотношение серебра к кадмию в ванне соответствовало 1 : 10. В зависимости от плотности тока состав осадка менялся от 7 до 50% Cd.

Система серебро—кадмий относится к типу систем, компоненты которой образуют несколько твердых растворов. Образование твердых растворов сопровождается выделением довольно значительного количества энергии. Расчет, произведенный нами на основании данных работы Бильца [4], показывает, что при электроосаждении данной системы можно ожидать смещения потенциала выделения в положительную сторону за счет энергии смешения приблизительно на 0,15 V. Следовательно, в случае если бы осаждение металлов происходило путем последовательного отложения слоев одного и другого металлов, то даже в том случае, когда их потенциалы выделения были бы равны, можно было ожидать скачков потенциала, обусловленных смещением потенциала в положительную сторону за счет энергии смешения. Действительно, в первый момент отложения одного металла на другой смещение должно иметь максимальное значение и затем резко падать с ростом слоя металла. Таким образом, возникновение каждого нового слоя должно было бы сопровождаться резкими скачками потенциала. Отмеченное выше отсутствие колебаний потенциала, несмотря на наличие энергии смешения, в случае осаждения сплава серебро—ртуть могло быть объяснено условиями процесса, протекающего на жидкой поверхности. При осаждении же сплава серебро—кадмий на твердой поверхности должен был бы проявиться периодический характер колебания потенциала в случае послойного отложения металлов. Однако снятые осциллограммы имели плавный характер без каких-либо резких скачков (рис. 4).

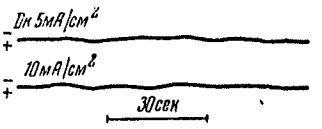


Рис. 4. Осциллограммы процесса осаждения сплава серебро—кадмий

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение литературы, посвященной исследованиям периодических изменений потенциала катода в процессе электроосаждения, обнаруживает, что вопросу об изменении потенциала катода в процессе электрокристаллизации сплавов до сих пор уделялось мало внимания.

Так, в работе Мейера и Филлипса [1], наряду с металлографическими исследованиями сплавов, затрагивается также вопрос о периодическом изменении потенциала катода в процессе электроосаждения сплавов. Однако применявшаяся авторами установка для записи колебаний потенциала регистрировала не только изменения потенциала катода; в показаниях прибора находили отражение также изменения потенциала анода и изменения падения напряжения в электролите, вследствие непостоянства величины сопротивления в прикатодной и прианодной зонах. Наблюдавшиеся авторами периодические изменения напряжения на ячейке могли быть и целиком вызваны колебаниями потенциала анода.

В упоминавшейся ранее работе П. Ф. Михалева наблюдавшиеся колебания потенциала при осаждении сплава цинк—кадмий имели место только в присутствии добавок поверхностно-активных веществ. В отсутствие добавок осаждение сплава не сопровождалось изменением потенциала. Высказанное автором предположение, что колебания потенциала связаны с послойным отложением, представляется маловероятным. Так как в этом случае осаждение сплава происходит в условиях, когда один из разряжающихся ионов находится в режиме предельного диффузионного

тока, то скорее следует предположить, что при электролизе происходит чередование процесса разряда ионов кадмия с процессами одновременного разряда ионов кадмия и цинка. Такое чередование может быть вызвано, в частности, наличием адсорбционной пленки поверхностно-активного вещества на катоде [3]. Таким образом, изменение потенциала катода при электролизе раствора, содержащего, наряду с ионами кадмия и цинка, также кофеин или декстрин, по-видимому, обусловлено не самим актом разряда ионов, а адсорбцией и десорбцией поверхностно-активного вещества на электроде. Данное предположение подтверждается работой Д. Н. Грицана и Н. С. Цветкова [5], которые наблюдали подобные же колебания потенциала для случая осаждения чистого кадмия в присутствии добавок кофеина и декстрина.

Осуществленный в нашей работе контроль потенциала катода при образовании сплавов серебро—ртуть и серебро—кадмий дает возможность сделать определенное заключение о том, что в случае, когда потенциалы выделения металлов оказываются достаточно близкими и когда достигнут и превышен потенциал разряда ионов наиболее электроотрицательного в данном растворе металла, начинается одновременный разряд ионов; предполагавшееся некоторыми авторами поочередное накопление ионов того или иного металла с последующим послойным отложением этих металлов на катоде, по-видимому, не имеет места. Действительно, подобный периодический процесс сопровождался бы значительными периодическими изменениями потенциала катода в процессе отложения сплава. Как видно из приводившегося экспериментального материала, осаждение сплавов серебра с ртутью и серебра с кадмием протекает при постоянном потенциале. Наблюдавшиеся в некоторых случаях скачки потенциала при осаждении сплава серебро—ртуть вызваны вторичными явлениями растворения твердой пленки сплава в ртути. Небольшие плавные колебания потенциала при электроосаждении сплава серебро—кадмий, по-видимому, связаны с периодическим изменением концентрации раствора, отмечавшимся в работе Бешара [6].

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что разряд ионов при образовании сплавов серебро—ртуть и серебро — кадмий, протекающий при потенциалах катода, превышающих потенциалы разряда ионов наиболее электроотрицательного в данном растворе металла, происходит одновременно, а не путем последовательного чередования процессов разряда различных ионов.

Подобное заключение согласуется с данными рентгенографического анализа, проводимого различными авторами [7].

2. На основании микроскопических наблюдений было показано, что наблюдавшиеся в некоторых случаях колебания потенциала при осаждении сплава серебро — ртуть на поверхности ртути связаны с периодическим растворением твердой α-фазы сплава в ртути.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
4. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Meyer, A. Phillips, Trans. Electroch. Soc., 73, 408, 1938.
2. П. Ф. Михалев, ДАН, 24, 899, 1939.
3. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, М., 1950, стр. 160.
4. W. Biltz, Zs. Metallkunde, 29, 73, 1937.
5. Д. Н. Грицан и Н. С. Цветков, Журн. физ. химии, 26, 1110, 1952.
6. C. Bechard, Formation et structure alliages electrolytiques, Paris, 1939.
7. Я. С. Уманский и Д. П. Лайнер, Сборник научных трудов Минцветметзолото, № 8, 1940; H. Kersten, Rev. Metallurgic, 26, 657, 1929; C. Stillwell, L. Staut, Journ. Chem. Soc., 54, 2583, 1932; C. Stillwell, Metall. Ind., 31, 47, 1933.

SOME PROBLEMS IN THE THEORY OF THE ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS

Yu. M. Polukarov and *K. M. Gorbunova* (*Moscow*)

Summary

The paper presents data on the oscillographic investigation of the cathode potential in the process of the electrodeposition of silver-mercury and silver-cadmium alloys. The studies were undertaken with the aim of obtaining data throwing light on the mechanism of the concurrent discharge at the cathode of ions of several metals to form an alloy. On the basis of the results obtained it is inferred that during the formation of a solid solution the ion discharge takes place simultaneously and does not require the alternate accumulation of ions of this or that metal. The observed fluctuations in the cathode potential were caused by various side effects rather than by discharge of the ions, itself.