НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

V. ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА (СИСТЕМЫ МЕДЬ-ЦИНК, МЕДЬ — СВИНЕЦ И НИКЕЛЬ — КОБАЛЬТ)

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

В предыдущей статье на основании данных осциллографического исследования потенциала катода в процессе соосаждения металлов с образованием сплавов серебро — ртуть и серебро — кадмий было сделано заключение о том, что разряд обоих ионов протекает одновременно. Наблюдавшиеся в ряде случаев колебания потенциала были связаны с протеканием побочных процессов.

Системы серебро-кадмий и серебро-ртуть относятся к типу систем, компоненты которых способны образовывать твердые растворы. Представляло интерес сопоставить характер изменения потенциала катода во времени для систем различного типа. Для этой цели были выбраны системы медь — цинк (система с несколькими твердыми растворами и значительной величиной энергии смешения), медь-свинец (система эвтектического типа) и система никель-кобальт (непрерывный ряд твердых растворов).

Осциллографические исследования проводились при помощи метода, описанного в предыдущей статье [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование потенциала катода в процессе осаждения латуни. Как известно, система медь —цинк, так же как и ранее исследовавшаяся система серебро-кадмий, относится к системам, характеризуемым наличием нескольких твердых растворов. Однако в отличие от сплава серебро-кадмий при осаждении латуни наряду с разрядом ионов меди и цинка происходит разряд ионов водорода. Кроме того, величина сдвига потенциала за счет энергии, выделяющейся при образовании сплава медь — цинк, больше, чем в случае системы серебро — кадмий. Смещение потенциала выделения в этой системе может достигать 0,3 V [2].

Электроосаждение латуни из цианистой ванны. Для исследования применялся раствор, содержащий 0,1 *моль/л* цианистой меди, 0,1 *моль/л* цианистого цинка, 50 *г/л* сернистокислого натрия и 3 *г/л* хлористого аммония.

Как известно, изменение плотности тока в случае осаждения сплава приводит к изменению состава осадка. В настоящем исследовании осаждение проводилось при нескольких плотностях тока с целью получения сплавов различного фазового строения.

В условиях наших опытов можно было ожидать, что при плотностях тока, соответствующих образованию двухфазных систем, будут образовываться пересыщенные твердые растворы; в этих случаях наблюдается неоднородность осадка по составу. Не исключена была также возможность периодического послойного отложения α- и β-фаз. Все эти особенности процесса должны были получить отражение на характере изменения потенциала катода в процессе осаждения.

На осциллограммах, полученных при плотности тока 1 mA/*см*^{2}, при которой образовывались осадки, по составу соответствующие области γ-и ε-фаз, не было обнаружено каких-либо колебаний потенциала (рис. 1, *а*). Осциллограммы представляли собой прямую, параллельную оси времени. Осциллограммы, снятые для случая плотностей тока 1,6—2 mA / *см*^{2} (область γ-фазы), имеют зигзагообразный характер. Максимальное значение между крайними отрицательными и положительными значениями потен-

циала составляло 3 mV. Начиная с плотности тока 2,6 mA/см² (область γ-фазы), на осциллограммах наблюдались значительные скачки потенциала, достигающие 10 mV. Скачки не имеют строгой периодичности во времени, однако общий характер изменения потенциала вполне воспроизводим (рис. 1, *в*).

Осциллограммы, полученные при плотности тока 3,3 mA/см² (область β-фазы), отличаются от осциллограмм, снятых при плотности тока 2,6 mA/см², тем, что они обнаруживают помимо больших отклонений еще

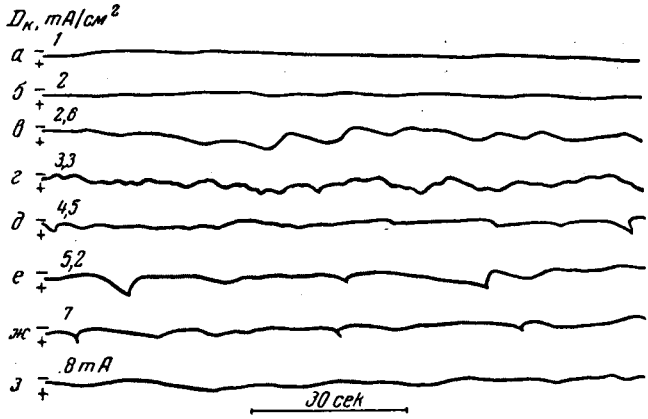


Рис. 1. Осциллограммы, характеризующие процесс выделения сплава медь-цинк из цианистой ванны

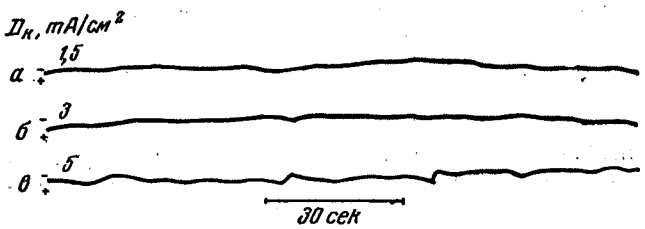


Рис. 2. Осциллограммы, характеризующие изменение потенциала катода в процессе выделения сплава медь — цинк из щавелевокислой ванны

мелкие, более частые колебания. При дальнейшем увеличении плотности тока, соответствующей уже выделению α- и β-фаз, колебания потенциала становятся меньше и приобретают в некоторых случаях строгую периодичность.

Осциллограммы, характеризующие процесс при плотностях тока в 4,5; 5,2; 7 и 8 mA/см², представляют собой в общем довольно плавные кривые с мелкими резкими скачками в положительную сторону (рис. 1). Во всех случаях, за исключением первого (плотность тока 1 mA/см²), наблюдалось постепенное во времени смещение потенциала в отрицательную сторону.

Электроосаждение латуни из щавелевокислой ванны. Для исследования применялся раствор, содержащий 2,5 *г/л* сернокислой меди, 4,5 *г/л* сернокислого цинка, 26 *г/л* щавелевокислого натрия и 20 *г/л* борной кислоты с pH 5—6 [3].

Осциллограммы снимались в процессе осаждения латуни при плотностях тока 1, 5; 3 и 5 mA/см² (рис. 2); при этом возникали осадки соответ-

ственно следующих составов: 70% Cu и 30% Zn; 59% Cu и 41% Zn и 56% Cu и 44% Zn.

Для того чтобы выяснить причину возникновения изменений потенциала катода во времени в случае электроосаждения латуни из цианистой и щавелевокислой ванн, были поставлены опыты с регистрацией потенциала катода в процессе электроосаждения отдельно цинка и отдельно меди из цианистых растворов, а также в процессе разряда ионов водорода на медном и цинковом электродах.

Исследование изменений потенциала в процессе электроосаждения чистых металлов (меди и цинка) из цианистого раствора. Электролизу подвергался раствор цианистых солей, по составу аналогичный выше-

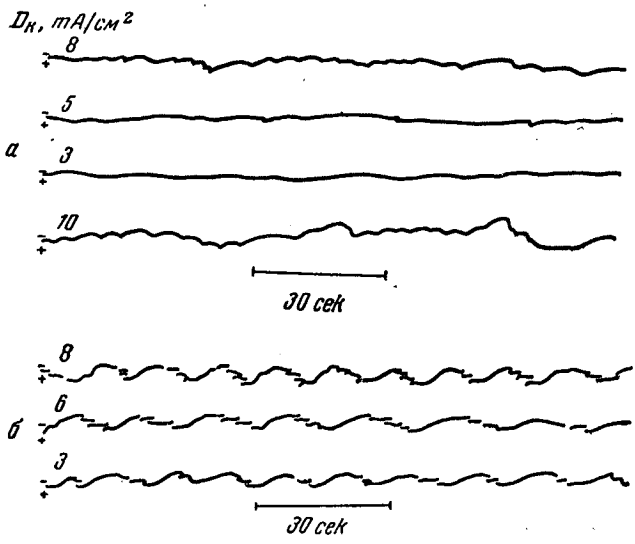


Рис. 3. Осциллограммы, характеризующие процесс выделения: *а* — меди и *б* — цинка из цианистых растворов.

описанной ванне для осаждения латуни, с исключением из него соли одного из металлов. В качестве катода служили медные и цинковые пластинки. Регистрация потенциала производилась после предварительного длительного течения электролиза.

В процессе электроосаждения меди при плотностях тока 3, 5, 8 и 10 mA/см² были получены осциллограммы, до некоторой степени напоминающие по своему характеру осциллограммы для процесса осаждения латуни (рис. 3, *а*). При плотностях тока в интервале от 3 до 5 mA/см² получались плавно изменяющиеся кривые, на которых кое-где наблюдались резкие скачки. При плотностях тока от 8 до 10 mA/см² осциллограммы приобретают вид, характерный для осциллограмм латуни, полученных при плотностях тока 2,6—3,3 mA/см². Таким образом, в случае латуни тот же характер колебаний потенциала достигается при меньшей плотности тока и соответственно более положительном потенциале, чем при электроосаждении чистой меди.

Электроосаждение цинка при плотностях тока в 3, 6 и 8 mA/см² выявило строгую периодичность в изменении потенциала. Кривые отличались, однако, от кривых осциллограмм для латуни и меди. Все осциллограммы были подобны друг другу и имели вид, представленный на рис. 3, *б*. Как видно из приводимых осциллограмм, период колебания потенциала несколько уменьшается с увеличением плотности тока, однако прямой

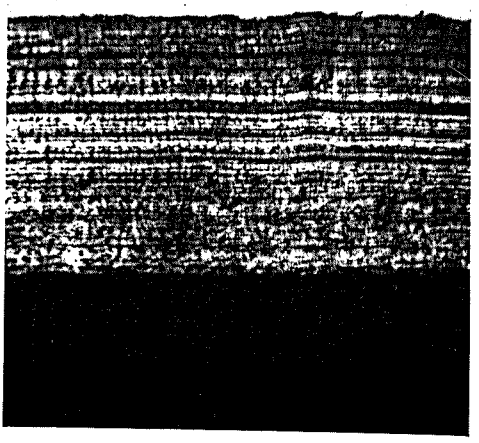


Рис. 5. Фотография шлифа поперечного среза сплава никель — кобальт, увеличенная в 840 раз.

пропорциональности между величиной периода и плотностью тока обнаружено не было.

Во всех случаях электроосаждения меди и цинка разряду ионов металла сопутствовал разряд ионов водорода. Разряд ионов водорода мог существенно влиять на потенциал катода, и можно было предположить, что именно этот процесс обусловливает периодические изменения потенциала катода при электроосаждении меди и цинка из цианистых растворов. С целью проверки этого положения был поставлен ряд опытов по исследованию потенциала в процессе разряда ионов водорода на поверхности меди и цинка из цианистого раствора, а также электроосаждения меди из сернокислого раствора, когда разряд ионов водорода не наблюдается.

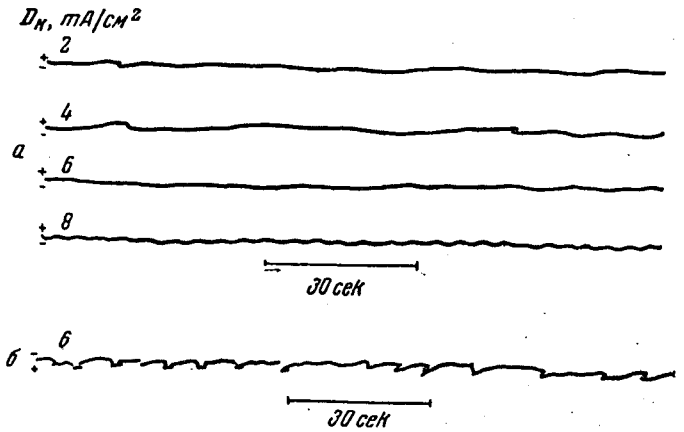


Рис. 4. Осциллограммы, характеризующие процесс выделения водорода из цианистого раствора: *а* — на хорошо обезжиренной поверхности меди, *б* — на загрязненной жиром поверхности меди

Осциллографическое исследование процессов разряда ионов водорода на медном и цинковом катодах. Наблюдения за изменением потенциала катода в процессе разряда ионов водорода производились с использованием медных и цинковых катодов. В качестве электролита служил раствор цианистого натрия и сернокислого натрия в количествах, соответствующих составу латунной ванны. Катоды предварительно проходили различную степень очистки. При исследовании процесса разряда ионов водорода на медном катоде была обнаружена резкая разница в характере изменения потенциала катода в процессе электролиза на хорошо подготовленной поверхности и на поверхности, недостаточно обезжиренной.

В опытах регистрации потенциала при разряде ионов водорода на хорошо подготовленной поверхности последняя полировалась и обезжиривалась сначала окисью магния, а затем электролитически. После хорошей промывки электрод вносился в ванну для электролиза. В этих условиях был снят ряд осциллограмм при различных плотностях тока.

При низких плотностях тока от 2 до 4 mA/см² (рис. 4, *а*), осциллограммы представляли собой прямые линии, на которых обнаруживались отдельные скачки потенциала, в положительную сторону в 1—2 mV. Их вид напоминал осциллограммы, полученные при осаждении меди или латуни при низких плотностях тока. При плотностях тока 6—8 mA/см² изменения потенциала характеризовались волнистой линией с периодом колебаний около 5 сек. При разряде ионов водорода на необработанной поверхности меди на осциллограммах наблюдались скачкообразные изменения потенциала катода величиной около 6 mV (рис. 4, *б*). При длительном электро-

лизе наблюдалось уменьшение колебаний потенциала, что, по-видимому, объяснялось постепенной очисткой электрода.

В случае разряда ионов водорода на цинке подобной резкой разницы в ходе процесса на специально подготовленной и на необработанной поверхностях цинка замечено не было. В том и другом случаях осциллограммы по своему характеру напоминали осциллограммы, полученные для электроосаждения цинка.

Осциллографическое исследование потенциала катода в процессе выделения меди из растворов сернокислой меди. Для выяснения природы колебаний потенциала в случае совместного выделения меди и цинка с водородом были поставлены опыты по исследованию потенциала катода в условиях, когда на катоде происходил только один процесс разряда ионов меди.

Осаждение меди производилось из 0,1 *M* раствора сернокислой меди. Осциллограммы, характеризующие стационарный процесс электролиза, в этом случае указывали на отсутствие каких-либо изменений потенциала катода.

Осциллографическое исследование процесса электроосаждения сплава медь—свинец. Осциллографическое исследование потенциала катода при осаждении сплава медь-свинец представляло интерес по следующим причинам. Согласно данным физико-химического анализа в системе медь — свинец практически отсутствует растворимость компонентов в твердом состоянии. Вместе с тем имеются указания [4], что в ряде случаев сплав медь-свинец, полученный электролитически, представляет собой пересыщенный твердый раствор свинца в меди. При осаждении этого сплава, так же как и в случае латуни, процесс сопровождается выделением водорода.

Сплав получался из раствора, содержащего 25 *г/л* цианистой меди, 1,4 *г/л* плюмбита натрия, 15 *г/л* едкого натра, 35 *г/л* цианистого натрия, 50 *г/л* сульфата натрия и 5 *г/л* углекислого натрия. Осаждение велось на медном катоде в интервале плотностей тока от 2 до 10 mA/*см*^{2}. Состав осадка менялся соответственно от 10 до 3% свинца в сплаве.

Осциллограммы, полученные для сплава медь—свинец, по своему характеру напоминали осциллограммы для сплава медь—цинк. В случае малых плотностей тока (2 mA/*см*^{2}) не наблюдалось резких изменений потенциала катода.

При повышении плотности тока скачки на кривых становились более резкими и частыми. Помимо кратковременных колебаний, на осциллограммах отмечались изменения потенциала с более длительным интервалом в 4—6 мин. С дальнейшим увеличением плотности тока скачки потенциала уменьшалась по своей величине и не превышали 3 mV.

Совместный разряд ионов никеля и кобальта. Система никель — кобальт принадлежит к типу систем, компоненты которой способны к образованию непрерывного ряда твердых растворов. Близость значений электродных потенциалов никеля и кобальта устраняет необходимость применения комплексообразователя для сближения потенциалов выделения. Так же как и в случае латуни и сплава медь—свинец, процесс сопровождается разрядом ионов водорода. Осадки сплава оказывались сильно напряженными. Исследование шлифов поперечных срезов осадка позволило обнаружить их слоистость (рис. 5).

Исследованию подвергался раствор, содержащий 240 *г/л* сернокислого никеля, 40 *г/л* хлористого никеля, 20 *г/л* сернокислого кобальта и 30 *г/л* борной кислоты с pH 4,2—4,3.

Осаждение проводилось на никелевом и медном катодах при температурах 20 и 60° С и плотности тока 60 mA/*см*^{2}. На основании данных химического анализа было установлено, что в этих условиях получается осадок, состоящий из 70 вес. % никеля и 30% кобальта.

Осциллограммы, снятые при 60 и 20° С, представляют собой волнистую линию, характеризующуюся наличием больших и малых периодов колебания. Длительность большого периода соответствовала в среднем 90—100 сек., малого периода — 4 сек. Амплитуда колебаний потенциала не превышала 2 mV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже указывалось, основной целью настоящего исследования было установление характерных особенностей электроосаждения сплавов, относящихся к двум различным типам диаграмм плавкости.

При электроосаждении сплава медь-цинк, в отличие от ранее исследовавшейся системы серебро-кадмий такого же типа, были обнаружены довольно значительные колебания потенциала катода. Однако в данном случае процесс получения сплава медь—цинк складывается из трех параллельно идущих реакций: разряда ионов двух металлов и ионов водорода. Учитывая это, можно было ожидать, что причиной отличия в ходе кривой потенциал катода — время является именно последний процесс разряда ионов водорода. Действительно, образующийся в условиях опыта водород удалялся с поверхности катода в процессе электролиза периодически в виде пузырьков, перемешивающих электролит.

Данное предположение подтвердилось специально поставленными опытами по разряду ионов водорода на поверхности медных и цинковых катодов, а также опытами совместного разряда меди с водородом и цинка с водородом. Для того чтобы произошло выделение пузырьков, очевидно, необходимо некоторое время, в течение которого они вырастают до определенных размеров и становятся способными к отрыву. Величина отрывающихся пузырьков, как известно, зависит от потенциала электрода, состояния поверхности и состава раствора [5]. После накопления достаточного количества (слоя) водорода происходит одновременный отрыв пузырьков, благодаря возникающему при этом движению всего примыкающего к электроду слоя раствора. В результате освобождения поверхности от водорода происходит скачкообразное изменение потенциала электрода. Перемешивание электролита водородом также способствует смещению потенциала в положительную сторону. С этой точки зрения, становится понятной зависимость величины колебаний потенциала от плотности тока. При повышении потенциала создаются условия, благоприятные для отрыва сразу многих пузырьков, приводящие к значительным колебаниям потенциала. При дальнейшем повышении потенциала сильно возрастает количество выделяющегося водорода. Выделение его происходит непрерывно, что вновь снижает величину колебаний потенциала.

Выделение цинка из цианистого раствора сопровождалось значительным выделением водорода. По-видимому, можно считать, что обнаруженная нами периодичность колебаний потенциала в процессе отложения цинка целиком обусловливается периодическими явлениями, связанными с выделением водорода в виде газообразной фазы. Отсутствие простой зависимости периода колебаний от плотности тока в случае осаждения цинка, в отличие от разряда ионов одного водорода, может быть объяснено тем, что в первом случае происходит одновременный разряд ионов металла и водорода, из которых только выделение водорода вызывает колебания потенциала катода, однако количество выделяющегося водорода при этом не является простой функцией плотности тока.

Осциллограммы, характеризующие разряд ионов водорода на неочищенной поверхности меди, сходны с осциллограммами, полученными для процесса разряда водорода на цинке. При совместном разряде ионов меди и водорода при высоких плотностях тока наблюдаются значительные колебания потенциала. Сопоставление того и другого процесса позволяет сделать заключение, что в последнем случае колебания потенциала также обусловлены периодическим выделением водорода. Поверхность при этом

периодически освобождается от газа, а раствор перемешивается. Подобное явление отмечал в своей работе М. А. Лошкарев с сотрудниками [6].

При сопоставлении осциллограмм для процессов осаждения латуни и сплава медь-свинец можно отметить общий характер колебаний потенциала, обусловленный выделением водорода. Однако в случае сплава медь—свинец наблюдались и более длительные периоды в изменении потенциала. Такие же длительные изменения потенциала наблюдались и в случае осаждения сплава никель — кобальт. При исследовании поперечных шлифов осадков этих сплавов была обнаружена их слоистость.

Подсчет времени образования одного слоя в осадке показал, что длительные периоды колебания потенциала во времени совпадают с продолжительностью образования одного слоя. Таким образом, длительные периоды изменения потенциала при электроосаждении сплавов медь — свинец и никель — кобальт связаны, по-видимому, с образованием слоистых осадков. Образование последних в данном случае могло бы казаться подтверждением поочередного накопления ионов с последующим их периодическим разрядом, однако на основании данных рентгенографического анализа было установлено, что в случае сплава медь — свинец образуется довольно однородный пересыщенный твердый раствор свинца в меди. Таким образом все слои осадка представляют собой одну фазу, а—следовательно, разряд ионов и в данном случае происходит одновременно.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при осаждении сплавов медь — свинец и никель — кобальт обнаруженные изменения потенциала имели большой период колебаний, внутри которых происходили колебания с меньшим периодом.

2. Установлено, что большие периоды изменения потенциала катода, отмеченные на осциллограммах, полученных при осаждении сплавов никель-кобальт и медь-свинец, соответствуют времени образования одного слоя в осадках.

3. С целью выяснения природы колебаний потенциала в процессе осаждения сплава, сопровождающегося выделением водорода, были получены осциллограммы для процесса разряда ионов водорода на меди и цинке из цианистого раствора и было показано, что потенциал катода при разряде ионов водорода периодически меняется.

4. Установлено, что колебания потенциала с малым периодом при выделении сплавов обусловлены процессом выделения водорода.

5. Не было обнаружено существенной разницы в характере изменения потенциала катода в процессе разряда ионов с образованием сплавов, относящихся к различным типам диаграмм равновесия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
4.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова, Журн. физ. химии, 31, 2281, 1957.
2. Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова, Журн. физ. химии, 30, 872, 1956.
3. А. И. Стабровский, Журн. прикл. химии, 24, 471, 1951.
4. E. Raub, A. Engel, Zs. Metallkunde, 42, 485, 1950.
5. А. Городецкая и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 4, 529, 1933; Б. Н. Кабанов и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 4, 534, 1933; Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 4, 549, 1933.
6. М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 228, 1947.

SOME PBOBLEMS IN THE THEORY OF THE ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS

V. AN OSCILLOGRAPHIC INVESTIGATION OF THE CATHODE POTENTIAL IN THE DEPOSITION OF ALLOYS OF THE SYSTEM COPPER-ZINC, COPPER-LEAD AND NICKEL-COBALT

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

Summary

The paper presents the results of an oscillographic investigation of the changes in the cathodic potential with time, depending upon the character of the alloy being formed solid solution or an eutectic type of system). The investigation of the process of deposition was made on the alloys copper-zinc, copper-lead and nickel-cobalt. Based on these results, as well as those of supplementary experiments recording the cathodic potential in the process of copper and zinc deposition from the cyanide solution and the evolution of hydrogen at the copper and zinc surfaces, it has been established that the fluctuation in the potential during the precipitation of alloys is caused by the joint evolution of hydrogen. No specificities have been observed in the nature of the cathodic potential change during deposition of various types of alloys.