

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. ВАГРАМЯН и Ю. С. ЦАРЕВА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЦЕПЛЯЕМОСТИ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 VII 1950)

Прочность сцепления покрытия с основным металлом является одним из важных факторов, определяющих качества гальванических покрытий. Под сцепляемостью обычно подразумеваются силы притяжения, действующие между подкладкой и металлическим покрытием.

При осаждении металлов на катоде, свободном от чужеродных частиц (окиси, органические поверхностно-активные вещества), преимущественно происходит срастание подкладки с осаждаемым металлом, в результате чего сцепление характеризуется прочностью осаждаемого металла. Сцепляемость меняется в зависимости от количества чужеродных частиц и занимаемой ими площади на поверхности электрода. Поэтому от правильной предварительной очистки поверхности основного металла в сильной степени зависит прочность сцепления.

В практике электрохимического осаждения металлов наблюдается ряд фактов, показывающих наглядно роль чужеродных частиц на поверхности катода*. Так, например, при электролитическом осаждении никеля в ряде случаев нельзя прерывать ток хотя бы на короткое время, так как успевающие адсорбироваться на поверхности катода примеси, находящиеся в электролите, сильно понижают сцепляемость, и вновь осажденный никель плохо держится на ранее отложившемся слое.

Изучение сцепляемости в настоящее время затруднено отсутствием точных и удобных методов исследования.

Существует ряд способов определения сцепляемости осадка с основным металлом: на отрыв, на изгиб, на кручение, метод удара и др. Указанные методы, кроме свойственных каждому из них недостатков, имеют один общий недостаток, заключающийся в необходимости приготовления специальных образцов, которые после испытания приходят в негодность.

Методика изучения катодного пассивирования⁽²⁾ дает основание предполагать, что кривые изменения поляризации современем могут характеризовать степень сцепляемости электролитических осадков с основным металлом. На основании этого метода возникает возможность электрохимическим способом определять сцепляемость.

Сущность электрохимического метода заключается в том, что на основании значения поляризации в момент включения тока определяется активная часть поверхности катода, на которой происходит

* Здесь рассматривается применение этой методики только к случаю электролитического осаждения на катоде, в частности, к осаждению меди на медном электроде

осаждение металла, характеризующая степень сцепляемости электролитического осадка. По этой методике повышенная поляризация ($\Delta\eta = \eta - \eta_0$), наблюдаемая в начале электролиза при электроосаждении металлов, которая в электрохимической литературе иногда называется „сверхполяризацией“, обусловлена малой величиной начальной активной поверхности катода, свободной от окислов и поверхностно-активных веществ. По мере протекания электролиза активная растущая поверхность увеличивается в результате выделения металла на катоде, соответственно этому падает поляризация, достигая некоторого стационарного значения. Очевидно, что в совершенно чистом растворе электролита и на очень хорошо очищенной поверхности катода значение поляризации будет минимальным ($\Delta\eta$).

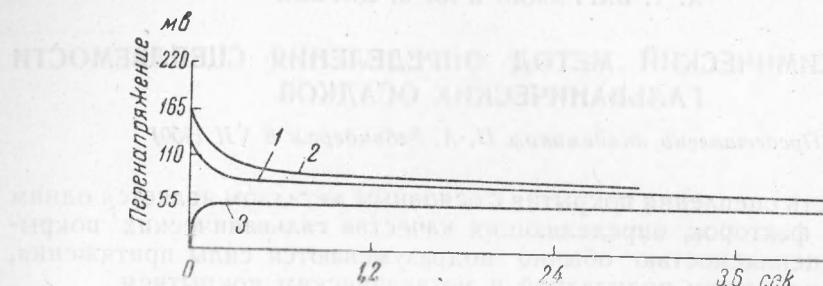


Рис. 1. 1 — механическая обработка, 2 — механическая обработка и обезжикивание, 3 — механическая обработка, обезжикивание, травление и декапирование в KCN

Для проверки зависимости между сцепляемостью и величиной $\Delta\eta$ был проведен ряд опытов по осаждению меди на медном катоде при различной степени очистки его. Электрод перед началом опыта, как правило, подвергался механической обработке (шлифовке) и после промывки водой дополнительно очищался химическим способом. После этого на образец наносился слой покрытия определенной толщины, который затем испытывался на сцепляемость.

Одновременно изучалось изменение поляризации со временем. Величина поляризации в момент включения тока и ее последующие изменения в процессе электролиза записывались на фотопленке при помощи короткопериодного гальванометра (0,01 сек.).

На рис. 1 представлена кривая изменения поляризации со временем при осаждении меди из растворов CuSO_4 200 г / л на механически обработанной поверхности медного электрода при температуре 20° и плотности тока 0,04 а / см², рассчитанной на геометрическую поверхность электрода (см. рис. 1, 1).

На рис. 1, 2 представлена кривая, полученная при тех же условиях опыта, но с дополнительной обработкой медного электрода обезжикиванием*. На кривой 3 рис. 1 представлены результаты, полученные при обработке медного электрода путем обезжикивания, травления и последующего активирования в растворе цианистого калия. Как видно из кривой 3, в случае обработки электрода в растворе цианистого калия, скачок потенциала $\Delta\eta$ отсутствует, тогда как при одной механической обработке катода он имеет достаточно высокое значение. Первоначальный скачок потенциала на электроде, обезжикиренном в 1% растворе щелочи (NaOH), значительно выше, чем без него. По всей вероятности, при обезжикивании происходит интенсивное окисление электрода, что ухудшает сцепляемость.

* В случае катодного обезжикивания скачок потенциала значительно ниже, чем при химическом обезжикивании.

При испытании на сцепляемость электролитических осадков, полученных на образцах, обработанных вышеуказанными способами по методу изгиба, было установлено, что наилучшей сцепляемостью обладают осадки на электродах, тщательно очищенных. Электролитические же осадки, полученные только на механически обработанном электроде, очень легко при изгибе отслаиваются.

Сопоставление результатов, полученных по методу изгиба и электрохимическим способом, показывает применимость указанного метода.

Чтобы определить величину активной поверхности катода при различной предварительной обработке электрода, соответствующую значению поляризации в момент включения тока, необходимо знать зависимость величины поляризации от истинной плотности тока.

Однако точное снятие кривых поляризации осложняется рядом принципиальных трудностей: неравномерное распределение тока в результате неоднородности поверхности электрода, изменение растущей поверхности катода в результате выделения металла, наличие концентрационной поляризации, отсутствующей при определении значения поляризации в момент включения тока.

Для получения активной однородной поверхности электрода на последний наносился слой металла при высоких плотностях тока. Предварительная поляризация проводилась в течение 30 сек. во избежание нарастания общей поверхности электрода, затем немедленно снималась кривая поляризации быстрым методом (3).

Получив таким образом кривую поляризации ($\eta = f(d)$) и зная величину плотности тока, при которой идет осаждение металла, а также величину поляризации η в момент включения тока, можно определить начальную активную поверхность катода следующим образом: соответственно величине поляризации η в момент включения тока по кривой $\eta = f(d)$ определяется истинное значение плотности тока. Сравнивая последнее с кажущимся значением плотности тока, рассчитанным на геометрическую поверхность электрода, определяем, на какой части поверхности происходит выделение металла в начальный момент электролиза.

Подсчет активной поверхности электрода показывает, что если ограничиваться только механической обработкой, то активная поверхность в начале электролиза равна 22% от общей геометрической поверхности катода, а следовательно, сцепление осадка с основным металлом происходит только на этой достаточно малой площади. Если после механической обработки электрод обезжиривать в 1% растворе NaOH, то активная поверхность электрода равняется 17,8%. При последующем травлении поверхности электрода в HNO_3 1:1 и активировании раствором цианистого калия активная поверхность равна 64,6%.

Точность определения величины активной поверхности электрода по электрохимическому методу определяется точностью снятия кривой поляризации, которая нуждается в дальнейшем уточнении.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ж. Биллтер, Основы гальванистии, 1937. ² А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, ДАН, **68**, 329 (1949); Н. Н. Балашова, Ю. С. Царева и А. Т. Ваграмян, ДАН, **71**, 73 (1950). ³ А. Т. Ваграмян, Труды второй конференции по теоретич. и прикладной электрохимии, 1949; Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, **23**, 549 (1949).