Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Л. РОТИНЯН, Э. Ш. ИОФФЕ, Е. С. КОЗИЧ и Ю. И. ЮСОВА

О ВЛИЯНИИ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНОГО НИКЕЛЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 V 1955)

В литературе широко распространено мнение, согласно которому водород, выделяющийся на катоде совместно с металлом, вызывает дополнительные внутренние напряжения, приводящие к высокой твердости электролитных осадков ([1–4]). С другой стороны, некоторые авторы считают, что совыделяющийся с никелем и растворяющийся в катодном осадке водород не влияет на твердость электролитных металлов ([5, 6, 16]).

Водород в электролитных металлах, и в частности в никеле, находится в нескольких формах ([4, 7]), причем каждая из них может оказывать специфическое влияние на формирование свойств осадка *.

Водород в никеле может находиться: 1) в виде гидридов различного состава; 2) в виде твердого раствора внедрения или замещения; 3) адсорбированным в прослойках между кристаллами; 4) в составе адсорбированных гидратов окислов или основных солей никеля и некоторых металлов-примесей и 5) в составе молекул органических соединений, адсорбированных из электролита поверхностью растущего осадка.

В настоящей работе сделана попытка раздельного изучения влияния каждой из форм водорода на механические свойства никеля.

В I серии опытов было изучено влияние pH. Опыты проводились на ванне с диафрагмой и протеканием раствора при плотности тока 170—200 а/м^2 и температуре 55°. Скорость протекания электролита через катодную ячейку около 80 мл/а-час. Состав электролита: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 260 г/л; Na_2SO_4 20 г/л; NaCl 45 г/л; H_3BO_3 21 г/л. Продолжительность каждого наращивания составляла 12—16 час. Величины pH в катодной ячейке (средние значения при установившемся режиме) измерялись стеклянным электродом при комнатной температуре. Электролит содержал ничтожные количества примесей и во всех опытах имел один и тот же состав. Полученные осадки катодного никеля подвергались механическим испытаниям на твердость (H_R), предел прочности, относительное удлинение и глубину продавливания по Эриксену. Кроме того, определялись плотность образцов рентгенографически и методом гидростатического взвешивания, а также содержание в осадках водорода, кислорода и углерода ([7]). Параллельно было изучено влияние pH на внутренние напряжения в осадке, определенные методом контрактометра ([8]). Внутренние напряжения определялись по формуле ([9]):

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{Ed^2\Delta}{\delta l^2}, \qquad (1)$$

где E — модуль Юнга ($2{,}1 \cdot 10^6 \cdot$ кГ/см^2), d — толщина пластинки, Δ — отклонение нижнего конца катода от первоначального положения за время электролиза, l — длина части пластинки, погруженной в электролит, δ — толщина слоя осажденного никеля.

* Аналитически обычно определяется суммарное содержание водорода.

В наших опытах толщина пластинок составляла 0,024 см, ширина — 1,2 см, длина погруженной части — 4 см. Электролиз проводился 5 мин., а величина изгиба измерялась при 48-кратном увеличении.

Результаты всех опытов представлены графически на рис. 1. На этом же рисунке приведена зависимость катодного выхода по току от pH раствора по данным ([10]). Прежде всего бросается в глаза наличие резкого изменения всех механических свойств при критическом значении pH = 5,0—5,2 * которое, как показали специальные измерения, как раз отвечает началу возникновения коллоидных частиц в электролите данного состава. Это совпадение естественно, поскольку ранее было доказано ([13]), что в условиях наших опытов заметного защелачивания прикатодного слоя электролита не происходит. В соответствии с повышением внутренних напряжений, в катодном осадке возрастает его твердость и предел прочности, в то время как эластические свойства осадка резко ухудшаются. Важно отметить, что резкое изменение всех механических свойств сопровождается уменьшением плотности металла. Поскольку, однако, рентгенографическая плотность при критическом значении pH не претерпевает резкого изменения, остается допустить, что понижение плотности при pH выше критического связано с появлением межкристаллитных включений гидратов закиси или основных солей. Это подтверждается также резким возрастанием содержания водорода и кислорода в металле, полученном при значениях pH выше 5,2.

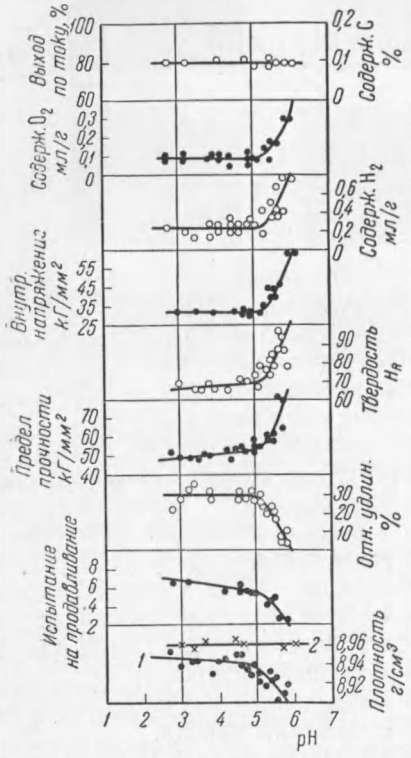

Рис. 1

Следовательно, если условия электролиза выбраны так, что в электролите возможно возникновение коллоидных образований, то последние действительно возникают и внедряются в катодный осадок, измельчая структуру ([1]), снижая плотность металла и повышая содержание водорода и кислорода в никеле. Таким образом, этими опытами не подтверждается точка зрения Г. С. Воздвиженского ([14]) о том, что в условиях, которые способствуют образованию коллоидных растворов или взвесей основных соединений никеля, указанные соединения не образуются, а также предположение О'Сулливана ([15]) о восстановлении адсорбированных на электроде коллоидных частиц до металла. Это предположение О'Сулливан выдвинул в связи с тем, что ему не удалось установить связь между pH и содержанием кислорода в осадке, т. е. между pH и внедрением коллоидных частиц гидратов окислов в катод. Неудача этих опытов, с нашей точки зрения, обусловлена тем, что О'Сулливан не учел возможности искажения результатов из-за наличия «органической» формы кислорода ([7]).

Далее были проведены опыты по влиянию добавок органических примесей в электролит на внутренние напряжения, твердость и содержание газов в осадке. В качестве органических добавок применялись вытяжки

* В этом отношении наши опыты подтверждают данные ([17, 5, 11]) и не соответствуют ([12]). В последней работе автор, повидимому, не достиг критического для его условий опытов значения pH.

из сосны, льняной и хлопчатобумажной тканей, т. е. органические примеси, наиболее часто загрязняющие электролит в практических условиях.

На рис. 2 приведены результаты определения внутренних напряжений в осадках никеля, полученных из электролитов с разными концентрациями органических примесей. Из этого рисунка видно, что с повышением концентрации «органики» внутренние напряжения действительно резко возрастают. При достижении концентрации углерода «органики» порядка 0,05—0,06 г/л начинается уже растрескивание осадка, чем и ставится предел применимости метода. Твердость осадков никеля, полученных при различных концентрациях «органики» в электролите и содержание в них водорода, как показали специально проведенные опыты, несомненно возрастает с ростом концентрации «органики».

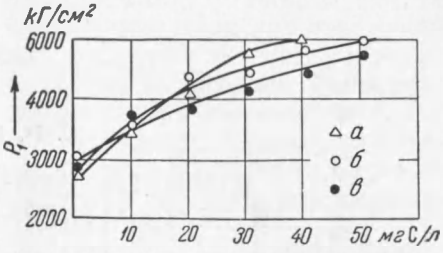

Рис. 2. Рост внутренних напряжений в осадках никеля в зависимости от концентрации органических примесей в электролите. *а* — сосна, *б* — брезент, *в* — фильтр — ткань

Таким образом, из наших опытов следует, что водород в гидратной и органической форме, а точнее — адсорбированные гидраты окислов или основные соли и молекулы органических соединений, оказывает мощное воздействие на формирование механических свойств катодного никеля *. Что касается «газообразной» формы водорода в той или иной ее разновидности, то в проведенных опытах ее воздействие на механические свойства осадка не проявилось.

Поступило
6 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1, М., 1953. [2] Ж. Биллитер, Основы гальваностегии. Пер. под ред. проф. П. С. Титова, 1941. [3] F. Foerster, Elektrochem. Wäss. Lösungen, Leipzig, 1923, [4] Ю. В. Баймаков, Л. М. Евланников, ЖФХ, 25, 483 (1951). [5] J. D. Macnaughtan, R. A. F. Hammond, Trans. Farad. Soc., 27, 633 (1931). [6] M. Guichard, P. Claussmann, Billon, Lanthony, C. R., 190, 1417 (1930). [7] Э. Ш. Иоффе и А. Л. Ротинян, ДАН, 77, 91 (1951). [8] V. Kohlschütter, Tr. Am. Elctrochem. Soc., 45, 229 (1924). [9] R. H. Barkli, B. H. Davis, The Engineer, 150, 670 (1930). [10] А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, Э. Ш. Иоффе, Е. С. Козич, ЖФХ, 28, 73 (1954). [11] F. B. P. Rambridge Ind. Finishing (L.), № 56, 512 (1953). [12] А. В. Рыкова, Сб. ЦНИИТМАШ, кн. 61, 85 (1953). [13] В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, Т. М. Овчинникова, ЖПХ, № 5 (1955). [14] Г. С. Воздвиженский, ЖПХ, 20, 813 (1947). [15] J. B. O'Sullivan, Trans. Farad. Soc., 26, 89 (1930). [16] А. Т. Варамян, Ю. С. Царева, ЖФХ, 29, 185 (1955). [17] А. Г. Самарцев, Ю. В. Лызлов, ЖФХ, 29, 374 (1955).

* В равной степени можно говорить и о влиянии кислорода на механические свойства осадка, поскольку кислород входит в состав гидратов окислов, основных солей и молекул органических соединений.