

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт**

Г. В. Целуйкина, С. М. Закирова, Т.Ю. Ялымова

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания к лабораторным работам по курсу «Электрохимические технологии»
для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология

Энгельс 2024 г.

УДК 621.357
ББК 34.663
Ц 34

Ц 34 Целуйкина Г. В., Закирова С. М., Т.Ю. Ялымова: Прикладная электрохимия: Методические указания к лабораторным работам по курсу «Электрохимические технологии» для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. , 2023. – 51 с.

Рецензенты: к.х.н., доцент кафедры ТОХП ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. Ченцова Е.В., к.т.н., доцент кафедры ЕиМН ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. Неверная О.Г.

Содержит задания и методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Электрохимические технологии» для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология, профиль «Технология электрохимических производств» для студентов очной и заочной форм обучения.

УДК 621.357
ББК 34.663

*Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.*

Брошюра издается в авторской редакции

ВВЕДЕНИЕ

Современная прикладная электрохимия включает направления: гальванотехника, гидроэлектрометаллургия, химические источники тока, электролиз расплавов, электросинтез органических и неорганических соединений, химотронные приборы.

На электрохимическом принципе основаны многие широко распространенные методы анализа, способы защиты от коррозии, размерная обработка металлов.

Дисциплина «Электрохимическая технология» призвана научить ориентироваться в многочисленных разделах прикладной электрохимии, выделять общие и характерные закономерности электрохимических процессов, устанавливать взаимосвязь технологических параметров с аппаратным оформлением производства.

Курс «Электрохимическая технология» является частью комплекса дисциплин, необходимых для подготовки бакалавров по направлению «Химическая технология» профиль «Технология электрохимических производств».

Целью лабораторного практикума является ознакомить студентов с особенностями технологических процессов получения металлических покрытий, металлических порошков, нанесение оксидных пленок, а так же определением технологических характеристик электролита.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЙВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Одним из важных показателей качества работы гальванических ванн при электрохимическом способе нанесения металлопокрытий является степень равномерности распределения металла по поверхности покрываемых изделий. Значительные различия в толщине нанесенного слоя могут вызвать необходимость дополнительной обработки изделий, перерасход металла и часто полное несоответствие изделий требованиям.

Количество осаждающегося металла на любом из участков изделия, в соответствии с законом Фарадея, пропорционально току, проходящему через этот участок, и, следовательно, равномерная толщина покрытия возможна

только при равномерном распределении тока по всей поверхности изделия. Плотность тока на краях и углах может в пять раз превышать плотность тока на середине образца. При переходе к сложнопрофилированным деталям неравномерность токораспределения, а, следовательно, и толщина покрытия выражена еще резче (рис. 1.1).

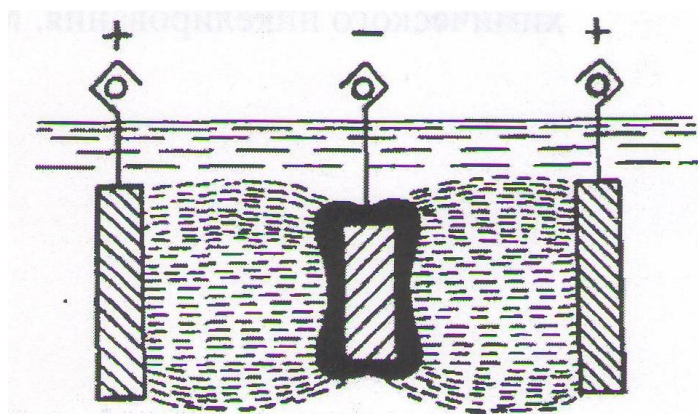


Рис.1.1. Схема распределения тока на сложнопрофилированных деталях.

Потому вопрос о причинах, вызывающих неравномерное распределение тока, а так же рассмотрение фактов, устанавливающих эту неравномерность, является очень важным.

Многочисленные исследования показали, что факторы, влияющие на распределение металла и тока весьма разнообразны. Эти факторы можно разделить на две группы:

1. геометрические - размер и формы электродов и сосудов, расположение электродов относительно друг друга и относительно стенок электролизера. Зависимость от геометрических факторов распределения тока на изделии называют первичным. Оно может быть скорректировано путём установки специальных экранов на участках с повышенной плотностью тока или сложных по форме, а так же составных анодов. Кроме того, первичное распределение тока неизбежно перераспределяется в процессе работы гальванической ванны в результате действия факторов, независящих от геометрии изделия;
2. электрохимические изменения катодного потенциала в зависимости от плотности тока (наклон поляризационной кривой), электропроводность раствора и зависимость выхода металла по току от плотности тока.

Кроме того, на распределение тока на металле, по крайней мере в начале электролиза, могут оказывать влияние также состояние поверхности (активное или пассивное) покрываемого металла, неоднородность поверхности металла по составу и структуре, характер предварительной обработки ее перед покрытием.

Все эти факторы действуют взаимосвязано и рассмотрение каждого из них в отдельности возможно лишь при постоянном значении других. Так как в реальных условиях приходится иметь дело одновременно с несколькими факторами, которые изменяются в процессе электролиза, то рассмотрение их в отдельности носит условный характер.

Для оценки равномерности распределения тока и металла на электродах существует термин «рассеивающая способность», что означает способность электролита при данных условиях электролиза давать равномерные по толщине покрытия. Различают *первичное* и *вторичное распределение тока*. Первичное зависит только от соотношения геометрических параметров электролитической ванны. Оно наблюдается при отсутствии зависимости катодной поляризации от плотности тока и одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба. Вторичное, или действительное, распределение тока отклоняется от первичного, как правило, в сторону большей равномерности. Оно зависит от поляризуемости катода (dE/di), удельной электропроводимости раствора (κ) и геометрических размеров системы. Способность электролита изменять первичное распределение тока называют *рассеивающей способностью (РС) электролита*. Обычно этот термин употребляют и для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложного профиля.

Разработаны методы количественной оценки рассеивающей способности электролитов.

Одним из первых методов определения рассеивающей способности электролитов был предложен Херенгом и Блюмом.

В ванночку прямоугольной формы загружают плоский сетчатый анод и две катодные пластинки одного размера, расположенные параллельно по обе стороны анода на различном расстоянии от него.

По увеличению массы обоих катодов и после электролиза судят о распределении металла m_6/m_d при данном отношении между расстояниями от анода до дальнего (l_d) и ближнего (l_6) катодов.

Сравнительную оценку различных электролитов по рассеивающей способности можно дать, определив по формуле:

$$PC = \frac{k - m_6 / m_d}{k - 1} * 100\%, \quad (1.1)$$

где РС - рассеивающая способность; $k = l_d / l_b$ - отношение между расстояниями от анода до дальнего и ближнего катода, по Херенгу и Блюму; m_b / m_d –отношение привесов ближнего и дальнего катодов.

Наиболее простой метод количественной оценки рассеивающей способности предложен Фильдом. По этому методу определение рассеивающей способности производится в ванне прямоугольного типа, в которую устанавливают один анод и два разноудалённых от него катода. Определяют привес металла на ближнем и дальнем катодах весовым методом. По результатам экспериментального осаждения металла рассеивающая способность рассчитывается с помощью формулы:

$$PC = \frac{K - M}{K + M - 2} \cdot 100\%, \quad (1.2)$$

где К - отношение расстояний от анода соответственно до дальнего и ближнего катодов

$$K = l_d / l_b;$$

$M = m_b / m_d$ отношение масс осадков, выделившихся на ближнем и дальнем катодах.

Целью работы является:

1. Исследование распределения тока и металла на поверхности плоских катодов (медь, никель, цинк в зависимости от состава электролита), разноудаленных от анода и с одинаковой площадью поверхности;
2. Расчет рассеивающей способности электролита по способу Фильда.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы собирается электрохимическая цепь, которая изображена на рисунке 1.2.

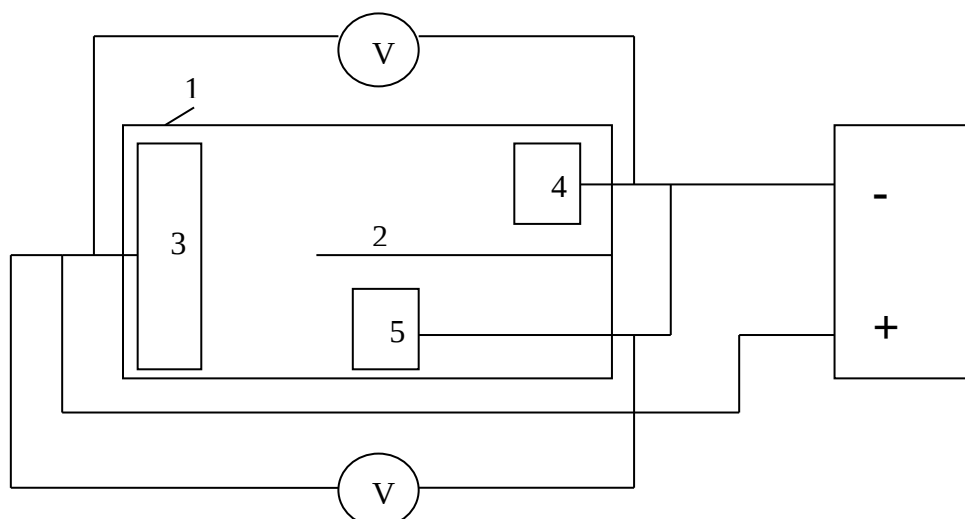


Рис.1.2. Схема установки для определения рассеивающей способности: 1 - корпус ванны; 2 - изоляционная перегородка; 3 - анод; 4, 5 - катоды.

Таблица 1.1.

Составы электролитов и режим работы ванны.

Компоненты и режим работы	Номер электролита			
компоненты, г/л	1	2	3	4
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200	-	-	-
H_2SO_4	50	-	-	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	200	-	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-	150	-	-
NaCl	-	20	-	30
H_3BO_3	-	20	-	20
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	220	-
-	-	-	30	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-	-	50	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-	-	10	-
-	-	-	-	80
Декстрин				
$\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				
Анод	медь	никель	цинк	кадмий
катод	медь	медь	сталь, латунь	сталь, латунь
режим				
Температура, °С	18-25	18-25	18-25	20-25
Плотность тока, А/дм ²	1,0	1,0	1,5	1,0

1. Свежеприготовленные электролиты прорабатываются на «случайных катодах» (по указанию преподавателя) до получения качественных осадков.
2. Перед покрытием необходимо произвести подготовку поверхности электродов: механическая зачистка наждачной бумагой, промывка в холодной воде, химическое обезжиривание поверхности этиловым

спиртом (протереть). При выборе способа подготовки сильнозагрязненной поверхности необходимо пользоваться справочной литературой по гальваностегии. Перед проведением процесса образцы необходимо взвесить на аналитических весах.

3. По указанию преподавателя составы электролитов и режимы работы ванны могут быть изменены.
4. Собрать установку согласно схеме, приведенной на рисунке 1.2. В течение всего времени проведения процесса необходимо фиксировать значение напряжения на ближнем и дальнем катодах.
5. Осаждение проводить из расчёта толщины осадка 10-15 мкм. После осаждения металла катоды тщательно промывают, высушивают и взвешивают на аналитических весах до постоянного веса. По разности весов определяют привес осадка:

$$m_{\text{пр}} = m_2 - m_1 \quad (1.3)$$

где m_2 – вес образца после электролиза, г; m_1 – вес образца до электролиза, г.

Время осаждения покрытия рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{\delta \cdot d \cdot S}{q \cdot I \cdot B_m} \quad (1.4)$$

где S – площадь рабочей поверхности образца, см^2 ; d – плотность осаждаемого металла, г/см^3 ; I – сила тока, А; q – электрохимический эквивалент осаждаемого металла, $\text{г/А} \cdot \text{ч}$; B_m – выход по току для процесса осаждения металла, выраженный в долях.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения опыта с регистрацией параметров режима осаждения, расчёты и выводы по полученным результатам.

Полученные данные внести в таблицу 1.2, где значение напряжения берется как среднее по результатам измерения. Изменение напряжения во время процесса представляется в виде сводного графика (зависимость для ближнего и дальнего катода строиться в одних координатах).

Таблица 1.2.

Результаты эксперимента

№ № п/п	Параметры и результаты процесса	Для ванны №1		Для ванны № 2	
		Ближний катод	Дальний катод	Ближний катод	Дальний катод

1	Напряжение, В				
2	Плотность тока, А / дм ²				
3	Время осаждения, ч				
4	Привес катода, г				
5	Рассеивающая способность электролита, %				

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое первичное и вторичное распределение тока? Которое из них большее по величине? Почему?
2. Что такое рассеивающая способность электролита? Как ее выразить количественно?
3. В каких условиях рассеивающая способность электролита может иметь отрицательное значение?
4. Какие параметры катодного процесса и раствора будут благоприятствовать повышению рассеивающей способности электролита?
5. Какую величину будет иметь наилучшая рассеивающая способность электролита при отношении дальнего и ближнего расстояний равном пяти в экспериментальной ячейке по Херингу и Блюму?
6. Какой фактор, связанный с анодным процессом не учтён в экспериментальной методике Херинга и Блюма? В каких случаях он проявляется сильнее?
7. Какие Вам известны экспериментальные методы определения рассеивающей способности?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ПО ТОКУ И РАСХОДА ПО ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ЕДИНИЦУ МАССЫ ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ МЕТАЛЛА

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При электрохимическом выделении металлов из раствора трудно добиться полного использования электрического тока на этот процесс. На электродах часто протекают два или несколько электрохимических процессов. Так, например, при электроосаждении металлов, стоящих в ряду

напряжения выше водорода, часть электричества расходуется на выделение водорода. Для этих процессов главным является осаждение металла, а побочным – выделение водорода.

Распределение тока между реакциями разряда ионов металла и водорода определяются соотношением их концентрации, а также перенапряжениями выделения металла и водорода. Чем выше кислотность электролита, тем при других равных условиях, ниже выход металла по току. При электролизе простых солей электроотрицательных металлов с низким перенапряжением выделения водорода (железо, никель) при небольших значениях pH в электролите происходит выделение водорода на катоде, вследствие чего выход металла по току падает.

В соответствии с законами Фарадея, теоретически возможное количество металла, выделяющегося при электролизе, рассчитывается по формуле:

$$m_{\tau} = q \cdot I \cdot \tau, \quad (2.1)$$

где q – электрохимический эквивалент металла, г/А · ч; I – сила тока, А; τ – время электролиза, ч.

$$q = \frac{M}{z \cdot F} \quad (2.2)$$

где M – молекулярный вес данного вещества, г; z – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, $F = 26,8$ А · ч.

Количество практически выделившегося вещества (металла), выраженное в процентах к теоретически возможному, называют выходом по току (Bm):

$$Bm = \frac{m_{np}}{m_{\tau}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где m_{np} – масса практически выделившегося металла.

В зависимости от выхода по току меняется удельный расход энергии W_m и выход по энергии при электролизе. Если расход энергии выразить в киловатт-часах и отнести его к тонне выделившегося металла, то

$$W_m = \frac{1000 \cdot U}{q \cdot B_m}, \frac{\kappa Bm \cdot ч}{t} \quad (2.6)$$

где U – среднее напряжение на ванне, В; B_m – выход металла по току, в долях единицы; q – электрохимический эквивалент, г/А · ч.

Целью работы является определение выхода металла по току и расчет удельной энергии при электроосаждении никелевого покрытия.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Выход металла по току определяется на примере никелирования стальной детали. Для выполнения работы собирается установка, представленная на рисунке 2.1. Перед никелированием осуществляется предварительная обработка поверхности способами, указанными в лабораторной работе № 1. Взвешивают катоды, собирают схему для нанесения покрытия (рис. 2.1). Покрытие наносится в течение 1 часа при постоянной силе тока в цепи, соответствующей катодной плотности тока 50-100 А/м² (по заданию преподавателя). В течение всего процесса необходимо фиксировать значение напряжения на ванне. Для расчета удельного расхода энергии берут среднее значение напряжения.

Состав электролита

1. Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	170-200 г/л
2. Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	80-160 г/л
3. Натрий хлористый NaCl	20 г/л
4. Борная кислота H_3BO_3	20 г/л
Температура раствора	комнатная
рН раствора	5,5

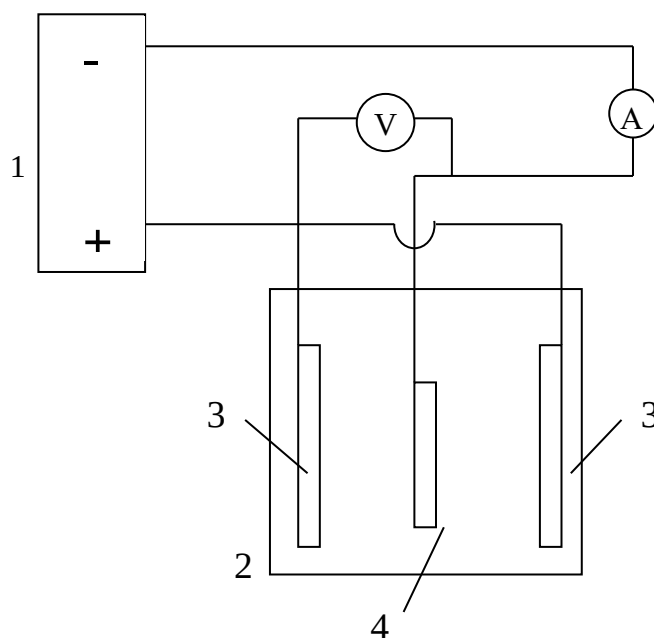


Рис. 2.1. Схема для нанесения никелевого покрытия на стальную деталь: 1 – источник постоянного тока; 2 – электрохимическая ванна; 3 – аноды; 4 – катод.

После выключения ванны деталь промывается дистиллированной водой, сушится и взвешивается до достижения постоянного веса. По привесу катода определяется количество прошедшего через ванну электричества, величина которого используется при расчетах выходов металла по току. Визуально оценивается качество никелевого покрытия (равномерность распределения покрытия по поверхности образца, наличие дендритов и вздутий).

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения опыта с регистрацией параметров режима осаждения, расчёты и выводы по полученным результатам.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется выходом по току, по веществу и удельным расходом электроэнергии? Каковы их размерности? Как производится их определение и расчет?
2. Что такое электрохимический эквивалент? Какова его размерность, как он рассчитывается?
3. Почему катодный выход по току для металла не равняется 100%? Какие побочные процессы возможны на катоде наряду с выделением металла?
4. Формулировка 1-го и 2-го законов Фарадея. Что такое число Фарадея?
5. Какие требования предъявляются к материалу электродов при электролитическом рафинировании никеля? Какие электроды используются на практике?
6. Компоненты электролита при рафинировании никеля, их названия?
7. Вредные примеси в электролите электрорафинирования никеля. Механизм их влияния.
8. Основная и побочная реакция на катоде и аноде при электрорафинировании никеля.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

КАДМИРОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Защита изделий от коррозии с помощью металлических покрытий широко применяются в машиностроении и других отраслях промышленности.

Кадмиевые покрытия являются распространенным видом покрытия, так как они обеспечивают наиболее эффективную защиту в условиях атмосферной коррозии.

Кадмиевые покрытия эластичны, легко поддаются развальцовке, штамповке, изгибам; свежесажённые покрытия хорошо паяются с бескислотными флюсами.

Кадмий относится к электроотрицательным металлам, его стандартный потенциал составляет - 0, 40 В. В гальванической паре с железом вследствие малой разницы в потенциалах (стандартный потенциал железа составляет - 0, 44 В) кадмий в зависимости от условий эксплуатации может выполнять функции анода и катода. Так, в среде, содержащей углекислый газ, кадмий является катодом для стальных деталей, а в растворах, содержащих хлориды или сульфаты (морская вода) кадмий является анодным покрытием для стальных деталей и хорошо защищает их от коррозии.

Электроосаждение кадмия может осуществляться из растворов, содержащих кадмий, как в виде простых солей, так и в виде комплексных катионов или анионов. Большое перенапряжение выделения водорода на кадмии позволяет осаждать его из водных растворов с достаточно высоким выходом по току.

В присутствии добавок поверхностно-активных веществ и блескообразователей получают светлые и более равномерные по толщине покрытия.

Применением ряда поверхностно-активных добавок, увеличивающих катодную поляризацию в кислых электролитах, удалось значительно повысить рассеивающую способность кислых электролитов.

С целью улучшения качества покрытия в электролиты всех типов вводят добавки поверхностно-активных веществ.

Во всех электролитах кадмий находится в виде двухвалентных ионов.

В кислых электролитах кадмий находится в виде простого гидратированного катиона Cd^{+2} и поэтому катодная поляризация незначительна. Введение органических поверхностно-активных веществ способствует увеличению катодной поляризации и получению мелкозернистых осадков кадмия в условиях повышенной рассеивающей способности.

Промышленное применение в основном получили два типа электролитов: сульфатные и фторборатные, однако, фторборатные электролиты дороже, чем сульфатные из-за высокой стоимости соединений бора.

Таблица 3.1.

Состав и режим работы сульфатных электролитов кадмирования

Компоненты и режим работы	Номер электролита		
	1	2	3
компоненты, г/л			
Сернокислый кадмий	60-65	50-75	-
Оксид кадмия	-	-	18-22
Сернокислый аммоний	30-35	-	-
Сернокислый алюминий	25-30	-	-
Серная кислота	-	-	40-50
Желатин или мездровый клей	0,5-0,7	3-5	-
Синтанол ДС-10	-	4-6	-
Лимеда БК-10, мл/л	-	-	20-30
Режим работы			
рН	3,5-5,5	0,5-1,5	1,0
Температура, °С	15-25	15-25	18-25
Плотность тока, А/дм ²	0,5-1,0	1,0-2,5	1,0-4,0
Выход по току, %	90	95-99	90-95

В аммиакатных электролитах кадмий находится в виде комплексного катиона $\text{Cd}[\text{NH}_3]_n[\text{H}_2\text{O}]_m^{2+}$.

В зависимости от величины рН среды величина n изменяется от 2 до 5. При рН 8-10 в растворах преобладает комплекс $\text{Cd}[\text{NH}_3]_4[\text{H}_2\text{O}]_2^{2+}$.

Катодная поляризация и структура осадков при осаждении кадмия из аммиакатных электролитов также зависит от величины рН. При рН < 6 катодная поляризация очень мала, осадки имеют крупнокристаллическую

структуру и распределение металла по току такое же, как и в кислых электролитах.

Аммиакатные электролиты кадмирования получили наибольшее распределение как заменители цианистых.

Таблица 3.2.

Состав и режим работы аммиакатных электролитов кадмирования

Компоненты и режим работы	Номер электролита			
компоненты, г/л	1	2	3	4
Сернокислый кадмий	40-60	40-60	80-100	-
Оксид кадмия	-	-	-	30-40
Сернокислый аммоний	240-250	140-160	250-300	250-300
борная кислота	-	25-30	25-30	20-30
столярный клей	-	-	-	2
уротропин	15-20	-	-	-
ОП-10 или смачиватель ОС-20	0,7-1,2	-	-	-
Добавка ДХТИ 203А, мл/л	-	20-30	-	-
Добавка ДХТИ 230Б, мл/л	-	30-50	-	-
Пенообразователь ПО-1	-	-	3-5	-
Режим работы				
рН	4,0-6,0	2,0-3,0	3,0-5,5	5,0-6,0
Температура, °С	15-25	15-35	15-35	18-25
Плотность тока, А/дм ²	0,8-1,2	1,0-3,0	0,5-4,0	0,7-1,0
Выход по току, %	98	98	100	90-95

Целью работы является: исследование влияния состава электролита на качество покрытия.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В работе проводится кадмирование стальных плоских деталей из электролитов различного состава из расчета толщины покрытия 20 мкм. Определяется качество полученных осадков путем проверки сцепления осадка с основой, просмотра структуры покрытия под микроскопом и замера толщины осадка капельным методом в сочетании с гравиметрическим

методом. Схема для нанесения кадмиевого покрытия аналогична схеме, представленной на рис. 2.1 в лабораторной работе № 2, формула для расчета времени осаждения покрытия указана в работе № 1.

Готовят три стандартных образца размером 20×20 мм и толщиной 0,5-1,0 мм, на которое наносится гальваническое покрытие одинаковой или разной толщины, марка материала стандартного образца должна быть близка к материалу детали (по указанию преподавателя).

Таблица 3.3.

Составы электролитов и режим работы ванны.

Компоненты и режим работы	Номер электролита		
компоненты, г/л	1	2	3
CdSO ₄ ·8 H ₂ O	80-100	80-100	40-60
NaCl	30-40	30-40	-
H ₃ BO ₃	20-30	20-30	25-30
Клей столярный	-	5-10	-
[NH ₄] ₂ SO ₄	-	-	140-160
ДХТИ 203А, мл/л	-	-	20-30
ДХТИ 203Б, мл/л	-	-	30-50
Анод	кадмий	кадмий	кадмий
катод	сталь, латунь	сталь, латунь	сталь, латунь
Режим работы			
Температура, °С	20-25	20-25	15-20
Плотность тока, А/дм ²	1-3	1-3	1-3

Осаждение кадмиевого покрытия проводят из электролитов, представленных в таблице 3.3.

Толщину δ_0 гальванического покрытия на образце определяют по формуле:

$$\delta_0 = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot d} \cdot 10^4, \text{ мкм} \quad (3.1)$$

где m_1 и m_2 - вес стандартного образца до и после покрытия, г; S - площадь стандартного образца, см²; d - плотность осаждаемого металла, г/см³.

Данные стандартного образца прикладываются к приготовленному раствору и служат в качестве контрольных.

Качество покрытия оценивается визуально и с применением микроскопа. Параметры покрытия, оцениваемые визуально: матовость, блеск, равномерность распределения покрытия, наличие краевых эффектов; с помощью микроскопа: форма частиц покрытия, размер частиц, структура слоя покрытия.

Определение толщины покрытия на образце капельным методом. Капельный метод измерения толщины гальванического покрытия заключается в растворении осадка на отдельных участках детали специальным раствором, периодически наносимым отдельными каплями с выдержкой на поверхности детали в течение определенного времени (ГОСТ 9.302-88).

Для кадмиевых покрытий на стали используется раствор состава:
Медь сернокислая, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 100 г/л

Расчет толщины покрытия на детали (δ , мкм) необходимо произвести по формуле:

$$\delta = \delta_k \cdot (n - 0,5) \quad (3.2)$$

где δ_k – толщина покрытия, снимаемая одной каплей раствора за определённое время, мкм; n - количество капель раствора, израсходованных на определение толщины покрытия.

Для определения толщины кадмиевого покрытия время выдержки одной капли составляет 60 с. При проведении измерения толщины покрытия капельным методом на поверхность покрытия наносят одну каплю раствора, выдерживают определенное время, и удаляют продукты коррозии фильтровальной бумагой. Затем на то же место снова наносят каплю раствора, повторяют до полного растворения покрытия, признаком окончания которого является появление розового пятна.

Оценку прочности сцепления гальванических осадков с основой можно произвести несколькими способами (ГОСТ 9.302-88).

Метод нагрева заключается в равномерном нагреве изделия (детали) до определенной температуры, выдержке при этой температуре в течение 30 минут и последующего охлаждения на воздухе.

Покрытие считается качественным, если в результате на поверхности изделия не наблюдается вздутий и отслаивания осадка. Температура нагрева выбирается в зависимости от природы основного и покрываемого металлов. Для цинковых и кадмиевых покрытий на стальной основе нагрев производится до 180-200⁰С.

Метод нанесения сетки царапин (метод рисков). Метод применяют для покрытий толщиной не более 20 мкм. На поверхности контролируемого покрытия острием (твердость материала острия должна быть выше твердости

покрытия) наносят не менее трех параллельных рисок с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним также не менее трех параллельных рисок. Риски наносят в одном направлении острием, установленным под углом 30°, глубиной до основного металла. После контроля не должно быть отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов. Для качественных покрытий не наблюдается отслаивание осадка.

Качество покрытия на листовом материале может быть проверено методом изгиба, заключающемся в многократном перегибе детали под углом в 90°С в обе стороны до излома. При этом не должно наблюдаться отслаивание осадка.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения опыта с регистрацией параметров режима осаждения, расчёты и выводы по полученным результатам.

Таблица 3.4.

Результаты эксперимента

Параметры режима осаждения покрытия	Номер электролита		
	1	2	3
Плотность тока, А/дм ²			
Сила тока, А			
Среднее напряжение, В			
Параметры качества покрытия			
Равномерность распределения покрытия Наличие блеска			
<i>Толщина покрытия</i> , мкм гравиметрический метод капельный метод			
<i>Адгезия покрытия</i> Метод сетки царапин Метод изгиба Метод нагрева			

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Классификация гальванических покрытий по их назначению и виду защиты основы деталей от коррозии.
2. Виды электролитов кадмирования, их сравнительные достоинства и недостатки, назначение электролитов разного вида.
3. Что называется выходом по току, выходом по веществу, удельным расходом электроэнергии? Каковы их размерности? Как производится их экспериментальное определение и расчет?
4. Назначение операций предварительной подготовки поверхности деталей перед гальванопокрытием.
5. Что такое электродная поляризация? Какой знак имеют катодная и анодная поляризация? Какое влияние оказывает величина катодной поляризации на качество металлопокрытия?
6. Какое влияние на качество металлопокрытия оказывает межэлектродное расстояние? С какой целью в электролиты гальванопокрытий вводят электропроводные добавки?
7. Катодные и анодные процессы при кадмировании в растворах из простых и комплексных солей.
8. Влияние соотношения компонентов комплексного электролита на анодный и катодный выход по току?
9. Формулировка 1-го и 2-го законов Фарадея. Что такое число Фарадея? Определение и размерность электрохимического эквивалента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

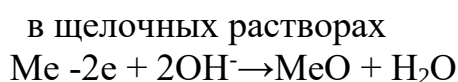
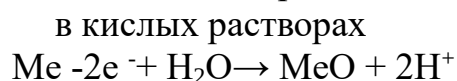
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕДНЫХ, ЛАТУННЫХ ИЛИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Наряду с нанесением металлопокрытий на поверхность металлов за последние годы большое практическое значение получили анодные электрохимические методы обработки поверхности: электрохимическое травление, электрополировка, электроокисление, анодно-механическая обработка.

Электрохимическое полирование получило в наше время широкое применение. Этим методом производят обработку металлических изделий перед нанесением покрытий (выравнивание поверхности), размерную обработку деталей (уменьшение незначительно завышенных размеров детали), заточку игл, удаление заусенцев. Электрохимическая полировка находит широкое применение в металлографии (при изготовлении шлифов

для микроскопического исследования кристаллической структуры металлов и сплавов), медицинской промышленности, приборостроении и для других специальных целей. Электрохимическое полирование уменьшает коэффициент трения между металлическими поверхностями, снижает электронную эмиссию, повышает магнитную проницаемость некоторых ферромагнитных металлов и сопротивление коррозии. Процесс электрохимического полирования заключается в анодном растворении микровыступов поверхности металла в электролите при наложении постоянного тока. В качестве электролитов применяются ортофосфорная, серная кислоты, а так же щелочные растворы, иногда в электролиты вводят добавки. Характер и скорость сглаживания поверхности металлов зависит от структуры: чем она мельче и однороднее, тем более совершенной будет полировка. Толщина слоя металла, снимаемого при электрополировке, составляет от двух до двадцати микрон и больше. Механизм анодного полирования окончательно не установлен. Наиболее распространенная точка зрения заключается в предположении, что процесс электрополировки происходит при таких анодных потенциалах, когда, наряду с обычной ионизацией металла происходит его электрохимическое окисление по схеме:



С целью изучения процессов, протекающих на аноде при электрохимическом полировании необходимо рассмотреть в качестве примера кривую зависимости анодной плотности тока от напряжения для меди и медных сплавов в растворах ортофосфорной кислоты (рис.4.1).

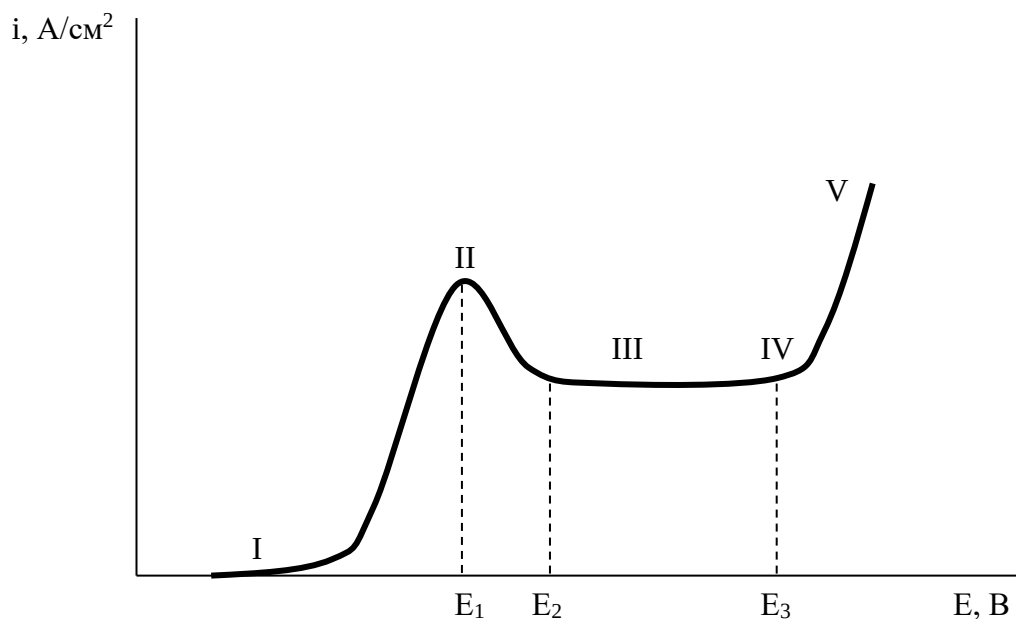


Рис. 4.1. Зависимость $i_a - E$ при анодном полировании.

Участок кривой I-II соответствует обычному растворению анода. Поверхность образца при этом остается матовой, микронеровности на ней не исчезают. Положение точки II зависит от скорости повышения напряжения на участке I-II. Незначительное увеличение напряжения приводит к снижению плотности тока. При дальнейшем увеличении напряжения плотность тока остается практически постоянной – участок III-IV. Толщина этого слоя остается постоянной на всем участке III-IV. На поверхности анода в этих условиях наблюдается сглаживание неровностей – этот участок кривой отвечает процессу электрохимического полирования, который начинается при напряжении E_2 .

Полируемая поверхность меди приобретает блеск тогда, когда напряжение достигает значения, близкого к E_3 . Дальнейшее повышение напряжения приводит к увеличению плотности тока – участок IV-V, которое сопровождается выделением кислорода, это приводит к тому, что прилипающие газовые пузырьки затрудняют равномерное растворение анода, делают поверхность неравномерной.

Оксиды металлов и их гидраты образуют на поверхности пассивные участки, которые во впадинах сохраняются дольше. На выступах поверхности более тонкая, чем во впадинах, пассивная пленка, благодаря меньшему сопротивлению прохождению тока, разрушается быстрее, что приводит к интенсивному растворению (стравливанию) микровыступов и выравниванию поверхности. Другая теория, объясняющая процесс электрохимического полирования, основывается на том, что силовые линии электрического поля в электролите концентрируются на выступах поверхности анода, поэтому на этих участках металл растворяется с большей скоростью. С термодинамической точки зрения с большей скоростью осуществляется переход ионов металла в раствор с выступов, так как на этих участках работа выхода иона из твердой фазы в жидкую меньше, чем в углублениях. Основную роль при электрополировании играют не микрогеометрия поверхности, а ее электрохимические характеристики, состав электролита и условия анодной поляризации.

В настоящее время механизм электрохимического полирования связывают с анодной пассивацией. Сглаживание микрошероховатостей происходит вследствие неодинаковой степени пассивации выступов и углублений. Углубления находятся в более устойчивом состоянии пассивации, чем выступы, поэтому выступы растворяются интенсивнее. Меньшая степень пассивации выступов объясняется их повышенной химической активностью и более интенсивным растворением оксидной пленки на их поверхности, так как процессы диффузии ионов металла у выступов протекают с большей скоростью.

Для электрохимического полирования сталей применяют электролиты, представляющие собой смесь серной и фосфорной кислот с добавками хромового ангидрида или некоторых органических соединений. При анодной обработке стали в смеси фосфорной и серной кислот, происходит осветление и сглаживание поверхности. Присутствие в электролите полирования хромового ангидрида или органических соединений способствует повышению полирующего эффекта.

Для электрохимического полирования цветных металлов в настоящее время известно большое количество электролитов, в основном содержащих фосфорную кислоту с добавками хромового ангидрида или органических соединений. При этом достигается высокий (зеркальный) блеск поверхности.

Целью работы является изучение влияния плотности тока на качество полировки медных, латунных или стальных деталей.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Схема электрохимического полирования аналогична схеме, представленной на рисунке 2.1 в лабораторной работе № 2. необходимо помнить, что электрохимическое полирование – это анодный процесс. Состав электролитов приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Условия электрополировки металлов

Компоненты электролита в г/л	медь, латунь	сталь
Кислота ортофосфорная H_3PO_4	850-900	1460-1480
Ангидрид хромовый, CrO_3	100-150	160-185
Температура, °C	30-40	60-80
Материал катодов	медь	алюминий

Подготовленная для электрополировки деталь выдерживается под током сначала плотностью 200 A/m^2 в течении 5 мин, при этом замеряется напряжение на ванне. Второй образец полируется при плотности 1000, третий - 2000 и четвертый - 5000 A/m^2 в течение такого же времени. Во время проведения процесса необходимо фиксировать изменение напряжения.

После эксперимента деталь извлекают из ванны, тщательно промывают, вытирают поверхность детали насухо и производят визуальное наблюдение с целью определения качества полировки. Деталь взвешивается до

эксперимента и после. Формулы для расчета выхода по току и расхода энергии представлены в работе № 2.

Толщину слоя металла, снятого в результате анодного полирования, рассчитывается по формуле:

$$\delta = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot d} \cdot 10^4 \quad (4.1)$$

где m_1 и m_2 - вес образца до и после полирования, г; S - площадь рабочей поверхности образца, см²; d – плотность металла образца, г/см³.

Скорость растворения металла определяется по формуле:

$$v = \frac{\delta}{\tau}, \text{ мкм/мин} \quad (4.2)$$

где δ – толщина снятого слоя металла, мкм (определяется по убыли веса образца); τ – время проведения процесса, мин.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения опыта с регистрацией параметров процесса, расчёта (напряжения, силы тока, скорости растворения металла, величины выхода по току и расхода электроэнергии), сводный график изменения напряжения во время процесса ($U-t$) в зависимости от разной плотности тока, график зависимости $i-E$, и выводы по полученным данным.

Таблица 4.2.

Результаты эксперимента

Параметры режима полировки	Номер образца			
Плотность тока, А/дм ²	1	2	3	4
Сила тока, А				
Среднее напряжение, В				
Выход по току, %				
Расход по энергии, Вт·ч/г				
Скорость растворения металла, мкм/мин				
Параметры качества поверхности				
Наличие блеска				

Толщина снятого слоя металла, мкм гравиметрический метод				
--	--	--	--	--

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Виды растворов, применяемых для электрохимической полировки изделий из меди, других металлов, принцип выбора состава и концентрации растворов.
2. Каков механизм электрохимической полировки металлов? Почему эффект электрополировки встречается только в растворах высокой концентрации и при больших плотностях тока? Суммарный процесс в ванне электрополировки меди.
3. С какой целью при электрохимической полировке катодную поверхность берут значительно больше анодной?
4. Каков принцип выбора материала катода? Какой процесс протекает на катоде при электрохимической полировке меди.
5. Как рассчитать необходимое время электрохимической полировки меди, если известно, что при анодной плотности тока i (А/дм²) полировочный эффект проявляется после снятия меди толщиной δ (мкм) при выходе по току V_t (%)?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Алюминий относится к числу электроотрицательных металлов (нормальный электродный потенциал алюминия в водном растворе при 25⁰С относительно нормального водородного электрода составляет $E = -1,67$ В), пассивность алюминия и его стойкость объясняется наличием на его поверхности тонкой естественной пленки оксидов $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ или $Al_2O_3 \cdot nH_2O \cdot mA^-$. Эта пленка предохраняет алюминий от коррозии во многих нейтральных и слабокислых средах, а также в атмосферных условиях. Но эта пленка, вследствие малой толщины, большой пористости и низкой механической прочности не в состоянии защитить металл от разрушительного действия коррозии в более жестких условиях (в присутствии хлоридов). При эксплуатации изделий во влажной атмосфере на поверхности алюминия образуется белый рыхлый налет гидратов металла,

что не только ухудшает внешний вид, но и приводит к снижению механической прочности и других важных эксплуатационных характеристик изделий.

Наиболее простым и надежным способом защиты алюминия и его сплавов от коррозии является химическое и электрохимическое оксидирование. *Оксидирование* – процесс искусственного образования на поверхности металлов оксидов с целью защиты от коррозии, декоративной отделки, повышения сопротивления износу. Сформированная в результате анодного окисления металла оксидная пленка состоит в основном из кристаллической модификации окиси алюминия Al_2O_3 . Это соединение устойчиво против действия ряда органических реактивов, некоторых минеральных солей, но активно растворяется в щелочных растворах. Чем меньше примесей в металле, тем однороднее получается оксидная пленка и тем выше ее химическая стойкость.

Окисление алюминия проводят химическим методом (погружением в растворы специального состава) и электрохимическим, путем анодной электрохимической обработки.

Электрохимические методы используют чаще, так как получаемые при этом оксидные пленки имеют самые разнообразные свойства.

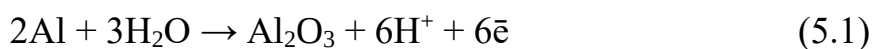
В настоящее время электролиты оксидирования можно поделить на две группы:

1. Электролиты, в которых оксид алюминия практически нерастворим. Образующаяся оксидная пленка практически не имеет пор и, являясь диэлектриком, препятствует прохождению электрического тока. Таким образом, можно получить тонкие (~ 1 мкм), но плотные пленки, называемые пленками барьерного типа.
2. Электролиты, в которых оксид алюминия хорошо растворяется, поэтому формируется пористая и проницаемая для электролита пленка. Толщина таких пленок зависит от состава электролита и режима электролиза и лежит в пределах от нескольких единиц мкм до нескольких сот мкм.

К электролитам первого типа относятся растворы слабых кислот – борной, лимонной, винной и их солей.

Электролиты второй группы – это растворы серной, фосфорной, хромовой, щавелевой и др. кислот. В таблице 5.1 приведены некоторые составы электролитов и режимы анодирования.

Механизм образования оксидной пленки сложен. В общем виде процесс анодного окисления алюминия можно представить уравнением:



При оксидировании в электролитах второй группы растущая пленка оксида алюминия состоит из двух слоев:

1. Тонкого барьерного беспористого слоя (0,01-0,1 мкм), рост которого происходит в результате миграции ионов алюминия в пленке навстречу ионам кислорода.
2. Пористого внешнего слоя, толщина которого может достигать 200-300 мкм.

Ионы алюминия мигрируют вследствие большой напряженности электрического поля в ионной решетке оксида к внешней поверхности барьерного слоя, а ионы кислорода, образующиеся на поверхности барьерного слоя по реакции: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$, мигрируют в направлении к металлу, навстречу ионам Al^{3+} (рис. 5.1). Так как под действием электролита оксидная плёнка растворяется, то рост её будет зависеть от относительных скоростей образования и растворения барьерного слоя. При равенстве этих скоростей толщина барьерного слоя сохраняется практически постоянной, с внешней стороны, барьерный слой под действием электролита разрыхляется, и в нем образуются поры. В порах, заполненных электролитом, происходит дальнейшее формирование нового барьерного слоя, таким образом, оксидная пленка растет за счет образования пористого слоя, продвигаясь вглубь металла (рис. 5.1), т.е. рост оксидной пленки происходит на границе металл-пленка, оксид как бы вырастает из металла.

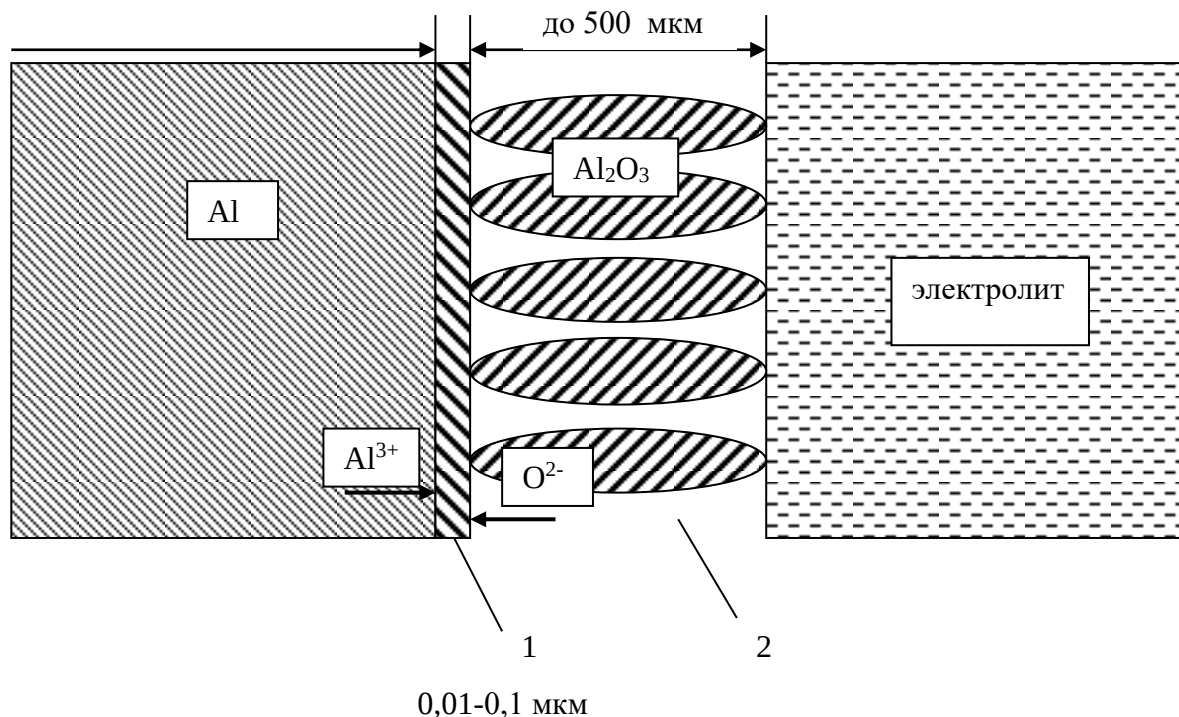


Рис. 5.1. Схема образования оксидной пленки: 1 – плотный барьерный слой пленки; 2 – пористая часть пленки.

Таблица 5.1.

Составы электролитов и режимы анодирования алюминия и его сплавов

№	Алюминий и его сплавы	Компоненты электролита, г/л					Режим обработки				Толщина покрытия, мкм	Материал катода
		Серная кислота	Щавелевая кислота	Лимонная кислота	Сульфосалицилов ая кислота	Борная кислота	Напряжение, В	Температура, °С	Плотность тока, А/дм²	Продолжитель- ность п·10 ⁻² , с		
Составы электролитов и режимы электроизоляционного анодирования												
1	алюминий	180-200	-	-	-	-	70-72	-8...-2	2,5 – 5,0	51-102	80-90	свинец
2	АМГ, АМГ2, АМЦ, АД1	180-200	-	-	-	-	50-60	-8...-2	2,5 – 5,0	45-90	70-80	свинец
3	Д16	180-200	-	-	-	-	45	-8...-2	2,5 – 5,0	21-42	40-50	свинец
4	Алюминий и его сплавы	-	30-50	-	-	-	40-60	18-26	1,0 -2,0	24-36	10-63	свинец или графит
5	то же	-	25-30	25-30	-	-	-	45	2,0	18	30-40	то же
6	то же	-	63	-	63,5	-	-	20	3,0	12	30-34	то же
7	то же	-	-	-	100	10	-	20-45	1,0	36-72	30-40	то же
Составы электролитов и режимы защитного анодирования												
8	Алюми- ний и его сплавы	180-200	-	-	-	-	13-24	13-25	1,0-1,5	12-21	6-12	Свинец или сталь 12Х18Н10Т
9	то же	10	-	-	70	-	-	25	1,0	12	7-12	свинец
10	то же	-	-	-	100-200	-	5-45	30-45	1,0	18-27	10-24	то же

В качестве электролита при анодном оксидировании алюминия, как правило, применяют раствора серной кислоты концентрации 200 г/л. Процесс ведут при комнатной температуре. С целью получения толстых оксидных пленок процесс ведут при более низкой температуре, так как при увеличении концентрации серной кислоты и повышении температуры возрастает скорость растворения и пористость пленки, уменьшается ее толщина (при прочих равных условиях). Скорость формирования оксидной пленки возрастает при повышении плотности тока, при этом скорость химического растворения должна оставаться неизменной. В реальных условиях наблюдается более сложная зависимость, так как при увеличении плотности тока повышается температура в зоне роста пленки, что приводит к снижению скорости формирования оксидной пленки. Поэтому при заданных условиях электролиза существует некоторая предельная толщина пленки, которая не может быть изменена (повышена) увеличением продолжительности обработки.

С целью повышения защитных и антикоррозионных свойств оксидной пленки, изделия после оксидирования и промывки обрабатывают паром или горячей водой, погружают в горячие растворы хроматов и бихроматов. При этом происходит гидратация оксида и поры смыкаются, а при обработке хроматами, кроме того, образуются соединения типа $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$.

Образующаяся на алюминии оксидная пленка может наполняться различными продуктами с целью, например, окрашивания или улучшения смазочных свойств деталей. Для окрашивания оксидированной поверхности алюминия применяют органические и неорганические красители, которые представляют собой нерастворимые соединения, образующиеся в порах пленки в результате протекания химических реакций.

Целью работы является получение анодной оксидной пленки и определение ее защитных свойств.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Анодирование алюминиевой детали проводится на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1 в лабораторной работе № 2. Анодом служит алюминий; катодом может быть свинец, сталь.

Перед анодированием деталь тщательно зачищается наждачной бумагой, а затем обрабатывается в растворе состава:

1. Натрий фосфорнокислый Na_3PO_4	50 г/л
2. Натрий едкий, NaOH	10 г/л
3. Жидкое стекло, Na_2SiO_3	30 г/л
Температура раствора	40-50°C
Время обработки	3-5 мин.

Затем деталь промывается в дистиллированной воде и осветляется быстрым погружением в азотную кислоту [конц.30%], и вновь промывается. После этого деталь подвергают анодированию.

В качестве электролитов анодирования рекомендуется использовать раствор серной кислоты концентрацией 200 г/л или хромовой кислоты концентрацией 90-100 г/л. Катодами служат в сернокислом электролите свинец или высоколегированная сталь 12Х18Н9Т, в хромовокислом - сталь 12Х18Н9Т или алюминий марки АО. Плотность тока при анодировании 200 А/дм², температура в ванне 15-20⁰С, время обработки 20-30 мин.

Оксидированную деталь подвергают тщательной промывке, после чего проводят операцию наполнения в растворе состава:

1.Калий двуххромовокислый, K ₂ Cr ₂ O ₇	100 г/л
2.Натрий едкий, NaOH	18 г/л
Температура раствора	90-95 ⁰ С
Время обработки	20 мин.

После этого определяют защитные свойства и пористость оксидной пленки на алюминии. Защитные свойства оксидной пленки могут быть оценены путем определения времени, в течение которого не происходит взаимодействие основного металла с жидким реагентом, нанесенным на поверхность изделия. С этой целью 1-2 мл. раствора, содержащего 75 мл. дистиллированной воды, 3 г двуххромовокислого калия и 25 мл соляной кислоты ($\rho=1,19$ г/см³) нанести из капельницы на поверхность оксидированного изделия и по секундомеру заметить время, в течение которого цвет раствора из оранжевого переходит в зеленый. Позеленение раствора вызывается взаимодействием ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+} + 2\text{Al} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{Al}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Начало взаимодействия определяется толщиной и плотностью оксидной пленки на алюминии. Пленка считается прочной, если время до позеленения не менее двух минут.

Пористость оксидной пленки на алюминии определяется погружением испытуемого образца на 5 мин. в раствор, содержащий сернокислую медь (20 г/л) и соляную кислоту (20 мл/л, $\rho = 1,19$ г/см³). После извлечения из раствора, промывки и сушки выявляют наличие пор по розовым (коричневым) точкам контактно выделившейся меди. Пленка считается удовлетворительной, если пятно не появилось в течение 20 с.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения

опыта с регистрацией параметров режима осаждения, расчёты и выводы по полученным результатам.

Таблица 5.2.

Результаты эксперимента

Параметры режима оксидирования	Время оксидирования, мин	
Плотность тока, А/дм ²		
Сила тока, А		
Среднее напряжение, В		
Параметры качества оксидной пленки		
пористость		
защитные свойства (прочность)		

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Способы оксидирования алюминия и свойства оксидных покрытий.
2. Электрохимическое оксидирование алюминия, составы электролитов для оксидирования.
3. Механизм процесса электрохимического оксидирования, анодные реакции при анодировании алюминия.
4. Требование к материалам катодов ванн оксидирования; реакции; протекающие на катоде.
5. Методы наполнения оксидных покрытий на алюминии с целью уплотнения, окрашивания, придания электроизоляционных свойств.
6. Реакции, протекающие при проверке капельным способом качества оксидной пленки на алюминии.
7. Какие изменения в составе электролитов оксидирования приводят к необходимости их замены?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА КАЧЕСТВО ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

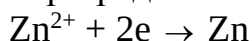
Цинкование является самым распространенным видом гальванической обработки.

Нормальный электродный потенциал цинка в водном растворе при 25°C относительно нормального водородного электрода составляет $E = -0,76$ В, он незначительно меняется при контакте с морской или пресной водой. В контакте с железом цинк становится анодом, поэтому в результате коррозионных процессов, происходящих на поверхности оцинкованных деталей, растворяется цинк, а не основной металл, который не корродирует до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Цинковые покрытия защищают стальные изделия от коррозии электрохимически. Скорость разрушения цинкового покрытия зависит от характера атмосферных условий. Так, в промышленных районах средняя скорость составляет 3-6 мкм в год, в сельской местности — около 1 мкм в год, а в приморской зоне от 4 до 20 мкм в год. Хорошие защитные свойства цинка и его низкая стоимость по сравнению с другими цветными металлами определили широкое распространение цинкового покрытия, которое составляет более 70% от всех видов гальванических покрытий. Цинковое покрытие применяется: для покрытия резьбовых изделий при работе в легких, средних и жестких условиях эксплуатации; для покрытия деталей приборов, станков при работе в легких условиях эксплуатации; для защиты от коррозии разных деталей в средних, жестких и очень жестких условиях эксплуатации; для защиты от коррозии в топливе.

С целью повышения коррозионной устойчивости цинковых покрытий их подвергают хроматной обработке или применяют цинковые покрытия, легированные никелем или кобальтом. Такую же цель преследует осаждение цинка в электролитах с блескообразующими добавками, которые снижают пористость покрытия. Толщина цинковых покрытий выбирается в зависимости от условий эксплуатации изделий и устанавливается ГОСТ 9.303—84. В приложении (табл. 5) представлены данные о рекомендованных минимальных значениях толщины покрытия цинком по основным условиям эксплуатации изделий.

Для цинкования используются электролиты различного типа: кислые, щелочные цинкатные, цианистые, аммиакатные, пирофосфатные, однако во всех электролитах цинк двухвалентен и его электрохимический эквивалент равен 1,22 г/(А·ч).

Кислые электролиты. В кислых электролитах цинк находится в виде простого гидратированного иона и разряд на катоде происходит по схеме:



Катодный выход по току близок к 100%. Анодный процесс протекает без затруднений, и вследствие частичного химического растворения, анодный выход по току бывает больше 100%.

Сульфатные электролиты. Рассеивающая способность сульфатных электролитов низкая, и некоторое повышение рассеивающей способности достигается введением добавок ПАВ, однако существенного улучшения в равномерности распределения покрытия не наблюдается. Покрытия получаются с очень малой степенью наводороживания, поэтому кислые сульфатные электролиты рекомендуются для покрытия пружин, тонкостенных и термообработанных деталей. В таблице 6.1. приведены составы кислых (сульфатных) электролитов цинкования и режим осаждения цинка.

Таблица 6.1.

Кислые сульфатные электролиты цинкования и режим осаждения

Компоненты и режим	Концентрация, г/л			
	1	2	3	4
<i>Компоненты:</i>				
Сульфат цинка	200–300	200–300	430–500	80–100
Алюминий сернокислый	30–50	30–40	25–30	–
Хлористый аммоний	–	–	–	180–200
Сульфат натрия	50–100	80–100	–	–
Борная кислота	–	–	–	20–25
Декстрин	8–10	1–2	–	–
Блескообразователь БЦУ	–	1,0	–	–
Блескообразователь-закрепитель У-2	–	1,5–2,0	–	–
Блескообразователь ДХТИ-102 А, мл/л	–	–	–	80–100
Блескообразователь ДХТИ-102 Б, мл/л	–	–	–	2,5–5,0
<i>Режим:</i>				
Катодная плотность тока, А/дм ²	1–6	2,0–4,5	8-10*	0,5–3,0
Температура, °С	15–25	15–25	15–30	15–35
Величина pH	3,5–4,5	3,0–4,0	3,8–4,4	5,0–5,5
Выход по току, %	95–98	95–98	95–98	95

*- при перемешивании.

Электролит № 1 — самый распространенный из числа кислых электролитов; используется для покрытия деталей на подвесках и в барабане. Электролит № 2 рекомендуется для получения блестящих покрытий. Электролит № 3 применяется для цинкования листов, при непрерывном интенсивном перемешивании электролита. Электролит № 4 обеспечивает более равномерное покрытие и рекомендуется для покрытия деталей более сложного рельефа.

Аммиакатные электролиты. В аммиакатных электролитах цинк находится в виде комплексных катионов типа $Zn(NH_3)_n(H_2O)_m^{2+}$ при $pH > 5$, а при $pH < 5$ аммиачный комплекс распадается и цинк образует простые акваионы. Электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью, просты по составу.

Таблица 6.2.

Состав аммиакатных электролитов и режим электролиза

Состав и режим	Номер электролита		
	1	2	3
<i>Компоненты:</i>			
Оксид цинка	10–20	—	—
Сернокислый цинк	—	—	100
Хлористый цинк	—	40–120	—
Борная кислота	25–30	—	25
Хлористый аммоний	200–	120–	250
Сернокислый аммоний	300	230	—
Препарат ОС-20	1–2	—	—
Ликонда ZnSRB	—	20–70	—
Добавки:	—	3–15	—
ДХТИ-102 А, мл/л	—	—	100
ДХТИ-102 Б, мл/л	—	—	5
<i>Режим:</i>			
pH	5,9–6,5	4,7–6,0	4,8–5,5
Температура, °С	15–25	18–30	15–35
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5–1,0	0,8–3,0	0,5–2,0
Выход по току, %	95–98	95–98	95–98

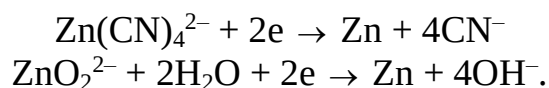
Электролит № 1 является наиболее дешевым и простым по составу, рекомендуется для покрытия несложных по форме деталей на подвесках и в барабанах. Покрытие из этого электролита в отличие от покрытий, осажденных из других электролитов цинкования, допускает пайку с канифольным флюсом.

Электролит № 2 рекомендован для покрытия деталей более сложной формы. Электролиты № 3 и № 4 применяют для получения блестящих покрытий.

Не смотря на указанные достоинства, аммиакатные электролиты имеют недостатки:

1. применение аммиакатных электролитов влечет за собой возможность загрязнения стоков от предприятий ионами тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+}), так как аммонийные соли не осаждаются в виде гидроокисных шламов. По этой причине применение аммиакатных электролитов следует согласовать со службами водоочистки.
2. в летнее время рабочие свойства аммиакатных электролитов резко снижаются.

Цианистые электролиты. В цианистых электролитах цинк находится в виде комплексного аниона $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ и аниона ZnO_2^{2-} . Осаждение цинка на катоде протекает по схеме



Цианистые электролиты, благодаря значительной катодной поляризации, падению выхода по току с ростом плотности тока и хорошей электропроводности обладают высокой рассеивающей способностью и применяются для покрытия особо сложных профилированных деталей. Основным недостатком цианистых электролитов является наличие в их составе цианидов, веществ относящихся к I классу опасности.

Рассматриваемые далее щелочные электролиты цинкования разработаны взамен цианистых электролитов.

Цинкатные электролиты. В цинкатных электролитах цинк находится в виде комплексных анионов ZnO_2^{2-} , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, образующихся при растворении оксида цинка в избытке едкого натра. В цинкатных электролитах должны обязательно содержаться специальные поверхностно-активные вещества, обеспечивающие получение гладких покрытий. Составы некоторых электролитов и режим осаждения покрытий приведены в таблице 6.3.

Электролиты № 1 и № 2 обеспечивают получение светлых полублестящих осадков без ограничения их толщины. Электролиты № 3 и № 4 являются электролитами блестящего цинкования, их рекомендуется применять для защитно-декоративных целей при толщинах до 15 мкм, применительно к штампованным или механически обработанным деталям, для которых не опасно наводороживание. Электролит № 4 удобен для покрытия деталей в барабанах, покрытие легко обезводороживается.

Цинкатные электролиты являются наиболее эффективными заменителями цианистых электролитов по рассеивающей способности, кроме

того, они очень просты по составу, применяются для покрытия на подвесках и в барабанах.

Пирофосфатные электролиты. В пирофосфатных электролитах цинк находится в виде комплексного аниона $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$. Электролиты безвредны, устойчивы в работе и характеризуются также высокой рассеивающей способностью. Однако вследствие плохой растворимости пирофосфатов цинка процесс ведется обычно с подогревом электролита, что несколько усложняет операцию цинкования. Аноды склонны к солевой пассивации. Выход по току составляет около 98%. С учетом перечисленных выше недостатков, пирофосфатные электролиты не нашли широкого применения в промышленности.

Таблица 6.3.

Состав и режим электролиза в цинкатных электролитах

Компоненты и режим	Концентрация, г/л			
	1	2	3	4
Компоненты:				
Оксид цинка	12–20	10–20	10–17	10–14
Едкий натр	100–150	100–200	100–120	110–140
Полиэтилен полиамин (ПЭПА)	1–3	–	–	–
Тиомочевина	0,5–0,8	–	–	–
Добавка ЛВ-4584	–	2–6	9–11	–
Лимеда НБЦ-О	–	–	9–11	–
Лимеда НБЦ-К	–	–	–	12–20
ДХТИ-150	–	–	–	–
Режим:				
Температура, °С	18–25	18–25	20–30	15–35
Катодная плотность тока, А/дм ²				
без перемешивания	1–2	1–4	1–4	0,5–1,5
при перемешивании	–	5–6	–	–
Выход по току, %	85–90	85–90	85–90	85–90

Рассеивающую способность (%) различных электролитов цинкования можно представить следующим образом: Сульфатные (10—15) < Фторборатные (18—20) < Аммиакатные (25—35) < Пирофосфатные (30—45) < Цинкатные (45—60) < Цианистые (50—70).

Целью работы является: исследование влияния добавок в сульфатном электролите цинкования на качество гальванических осадков.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В работе проводится цинкование стальных плоских деталей из электролитов различного состава. Толщину покрытия выбрать, исходя из условий эксплуатации (приложение 3, таблица 5). Условия эксплуатации цинкового покрытия определяются преподавателем. Исходя из режима электролиза и требуемой толщины покрытия, рассчитывается время проведения цинкования детали. Определяется качество полученных осадков путем проверки сцепления осадка с основой, просмотра структуры покрытия под микроскопом и замера толщины осадка капельным методом в сочетании с гравиметрическим методом (аналогично методике, представленной в лабораторной работе № 3).

Схема для нанесения цинкового покрытия аналогична схеме, представленной на рис. 2.1 в лабораторной работе № 2. Перед нанесением покрытия необходимо произвести подготовку поверхности электродов механическим, химическим или электрохимическими способами. При выборе способа подготовки поверхности необходимо пользоваться справочной литературой. Перед проведением осаждения цинкового покрытия и после процесса образцы необходимо взвесить на аналитических весах.

Электролиты для нанесения цинкового покрытия (таблица 6.4.) берут по указанию преподавателя.

Таблица 6.4.

Состав сульфатных электролитов для нанесения цинкового покрытия

Состав электролита	Концентрация компонентов, г/л		
	Электролит №1	Электролит №2	Электролит №3
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	220	220	220
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	30	30	30
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	50	50	50
	-	10(1,5)	-
Декстрин (столярный клей)	-	-	1,0
Желатин			
режим			
Температура	18-25	18-25	18-25
Катодная плотность тока,	1,5	1,5	1,5

А/дм ²			
-------------------	--	--	--

Время осаждения покрытия рассчитывается по формуле (1.4), приведенной в лабораторной работе № 1, а толщину δ_0 полученного гальванического покрытия на образце определяют по формуле (3.1), приведенной в лабораторной работе № 3.

Качество покрытия оценивается визуально и с применением микроскопа. Параметры покрытия, оцениваемые визуально: матовость, блеск, равномерность распределения покрытия (определяется как среднее по пяти точкам на поверхности образца, рис. 6.1.), наличие краевых эффектов; с помощью микроскопа: форма частиц покрытия, размер частиц, структура слоя покрытия.

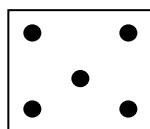


Рис. 6.1. Схема расположения точек для исследования равномерности покрытия.

Определение толщины цинкового покрытия капельным методом и прочности сцепления гальванических осадков с основой проводят по методике, указанной в работе № 3. Состав раствора и режим для определения толщины цинкового покрытия капельным методом приведены в приложении.

Определение толщины покрытия на детали (δ , мкм) капельным методом необходимо произвести по методике, приведенной в лабораторной работе № 3 (соответствующий раствор для определения толщины цинкового покрытия выбрать в приложении 2 по таблицам 3 и 4).

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Условия осаждения покрытия и полученные результаты рекомендовано оформить в виде таблицы.

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения опыта с регистрацией параметров режима осаждения, сводный график изменения напряжения во время процесса ($U-t$) в зависимости от состава электролита, расчёты и выводы по полученным результатам.

Таблица 6.5.

Результаты эксперимента

Параметры режима осаждения покрытия	Номер электролита		
	1	2	3
Плотность тока, А/дм ²			
Сила тока, А			
Среднее напряжение, В			
Характеристики покрытия			
Равномерность распределения покрытия Наличие блеска Наличие краевых эффектов Форма и размер частиц			
Толщина покрытия, мкм гравиметрический метод капельный метод			
Адгезия покрытия Метод сетки царапин Метод изгиба			

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Виды электролитов цинкования, их сравнительные достоинства и недостатки, назначение электролитов разного вида.
2. Назначение операций предварительной подготовки поверхности деталей перед гальванопокрытием.
3. Какое влияние оказывает величина катодной поляризации на качество цинкового покрытия?
4. Какое влияние на качество цинкового покрытия оказывает состав электролита?
5. Катодные и анодные процессы при цинковании в растворах из простых и комплексных солей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОГО ПОРОШКА

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Металлические порошки являются в настоящее время ценным труднозаменимым исходным материалом многих твердых и магнитных сплавов, специальных сортов сталей, в производстве изделий с очень высокими и, наоборот, с очень низкими коэффициентами трения, используется как восстановитель, как материал для производства пористых электродов. Широко используются при производстве контактных устройств, металлокерамических нагревательных элементов крупного размера. Большое применение нашли металлические порошки при производстве тонких листов из никеля, меди, железа и карбидов металлов путем горячей прокатке порошков.

Существует несколько способов изготовления порошков, которые подразделяются на механические, физико-химические и электрохимические.

1. Механические способы:

- 1.1. Обработка металлов резанием и сверлением дает крупные размеры частиц неправильной формы - способ представляет интерес при использовании отходов производства.
- 1.2. Дробление и помол могут быть самостоятельными способами или добавочными материалами при других способах.
- 1.3. Гранулирование состоит в непрерывном размешивании расплавленного металла при постоянном охлаждении.
- 1.4. Распыление жидкого расплавленного металла на быстро движущейся поверхности. Способ выгоден для металлов с температурой плавления ниже 700°C .

2. Физико-химические способы:

- 2.1. Конденсация паров металлов на холодных поверхностях. Порошки получают высокой дисперсности и чистоты.
- 2.2. Термическая диссоциация химических соединений тугоплавких металлов. Этот способ применяется для разложения карбонидов никеля (при температуре выше 103°C). В таких порошках всегда есть примеси кислорода и углерода.
- 2.3. Восстановление окислов металлов и других соединений при высоких температурах, но ниже температуры плавления. Выбирая условия восстановления: исходное вещество, восстановитель, температуру и

продолжительность процесса, получают металлические порошки разного состава, структуры и дисперсности. Этот метод применяется для получения вольфрамовых, молибденовых, кобальтовых, никелевых и железных порошков.

3. Электрохимические способы:

- 3.1. Цементация металлами из растворов: получение медного порошка цементацией железным скрапом или никелевым порошком; алюминиевым порошком осаждают порошки меди, никеля, железа. Порошки, полученные этими способами всегда засорены избытком металла-восстановителя.
- 3.2. Цементация водородом имеет широкое промышленное применение для производства медных, никелевых и кобальтовых порошков.
- 3.3. Электролиз расплавленных сред при температурах ниже плавления металлов позволяет получать очень тонкие порошки хрома, вольфрама, молибдена, циркония, марганца и других металлов.
- 3.4. Электролиз водных растворов широко применяется для получения тонких, ветвистых по всей структуре порошкообразных металлов: меди, серебра, железа, никеля, цинка, кадмия, свинца, олова, сурьмы.

Медный порошок широко применяется для изготовления пористых бронзовых вкладышей для подшипников, медно-графитовых щеток для электрических машин, сердечников для электротехнических устройств, различных облицовок, токоподводящих частей.

Электролитический метод производства медных порошков дает высококачественный продукт.

Выделение на катоде порошкообразных металлов при электролизе растворов их солей связано, главным образом, с пропусканием через электролитическую ванну больших токов, близких по значению к предельной плотности тока или превосходящих ее. При этом в зоне электрохимического процесса - прикатодном пространстве, возникает недостаток разряжающихся ионов, что приводит к быстрой пассивации растущих граней кристаллов металла и образованию большого числа зародышей, слабо сцепленных с основой и растущих беспорядочно по направлению. Переход от компактных осадков к губчатым отложениям металлов происходит при высоких плотностях тока и объясняется резким понижением концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном слое на катоде, когда ток становится равным предельному току диффузии или превышает его. При диффузионном контроле скорость восстановления ионов металла определяется по уравнению:

$$i = zF \frac{D}{\delta} (C_0 - C_s) \quad (7.1)$$

где i – плотность тока, А/см²; z – число электронов, участвующих в восстановлении металла; F – число Фарадея, Кл; D – коэффициент диффузии восстанавливающегося иона; δ – эффективная толщина диффузионного слоя, см; C_0 и C_s – концентрация разряжающихся ионов у поверхности катода и в объеме раствора, моль/см³.

Понижение концентрации кислоты и температуры в сульфатном электролите ведет к увеличению зерен порошка. Повышение плотности тока и уменьшение концентрации ионов меди ведет к уменьшению зерен. Увеличение скорости перемешивания ведет к получению более однообразных по величине, но более крупных зерен.

При постоянной силе тока на ванне дисперсность порошка со временем уменьшается, т. к. в результате образования порошка на катоде плотность тока снижается.

На размер зерен порошка и его структуру существенное влияние оказывает кислотность электролита, концентрация реагирующих ионов в растворе, так же некоторые примеси. Например, примеси ионов хлора, соединений фосфора, мышьяка, серы и кремния в электролите способствуют получению нитеобразных и ветвистых зерен малой прочности.

Особенное внимание уделяется стабилизации медного порошка, т.е. предохранению его от коррозии и окисления. Поверхность каждого зерна надо предохранять от влаги, в которой растворяются газы: O₂, CO₂, SO₂, N₂, способствующие коррозии меди. Для этого рекомендуется создавать на зернах пленки высокомолекулярных, поверхностно-активных веществ. Таковые будут адсорбироваться своим полярным концом, другой же аполярный конец будут придавать частицам диспергированного металла гидрофобные свойства. В качестве такой гидрофибизирующей добавки испытаны и рекомендованы к применению растворы хозяйственного мыла.

Коррозионная стойкость медного порошка увеличивается от применения мыла в 50 -70 раз.

Требования, предъявляемые к медному порошку:

1. Зерна должны быть в форме дендритов, видимых при увеличении в 100 раз, средний размер зерен должен быть в пределах от 0,1 - 0,05 мм.
2. Химический состав: Cu - не менее 99,5 %; Fe – не более 0,022 %; Pb - не более 0,050 %; S - не более 0,005 %; Sb - не более 0,010 %; SO₄²⁻ - не более 0,10 %.

Практически оптимальный состав электролита и режим работы ванны определяются опытным путем.

Целью работы является изучение влияния температуры на качественные и количественные характеристики медного порошка.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Получение медного порошка производится в стеклянной или пластмассовой (из оргстекла) ванночке с медными электродами. Электрическая схема установки представлена на рис.2.1 в лабораторной работе № 2. Перед началом работы электроды необходимо механически зачистить наждачной бумагой, обезжирить этиловым спиртом, промыть холодной водой, протравить в 2-нормальном растворе серной кислоты в течение 10 с, затем промыть электроды в холодной проточной воде.

Состав электролита и режим электролиза для получения медного порошка:

Медь сернокислая, гидрат	20 – 40 г/л
Серная кислота ($d=1,84$ г/см ³)	100 – 150 г/л
Катодная плотность тока, i_k	25 А/дм ²

Процесс вести в течение 0,5 часа при комнатной температуре и в течении получаса при температуре 50-70⁰С (по заданию преподавателя). В процессе электролиза необходимо следить за постоянством силы тока и через каждые 5 минут производить замеры напряжения на ванне. После электролиза порошок собрать на фильтр, тщательно очистив катод и, при необходимости, отфильтровав раствор электролита.

Полученные порошки промыть на фильтре декантацией тремя сменами воды, после чего обработать 0,1% раствором мыла для предупреждения окисления порошка. Сушку порошков вести при температуре 80 - 90⁰С до постоянного веса, затем провести исследование их под микроскопом с целью определения величины и формы частиц.

Рассчитать выход по току и удельный расход энергии для каждого температурного режима электролиза (формулы для расчета приведены в лабораторной работе №2).

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты эксперимента и расчетные параметры представить в виде таблицы.

Результаты работы оформляют отчетом, в который необходимо включить сведения по теории, подробные описания порядка проведения опыта с регистрацией параметров режима осаждения, сводный график

изменения напряжения от времени ($U-t$) в зависимости от температуры, расчёты и выводы по полученным результатам.

Таблица 7.1.

Результаты эксперимента

Параметры режима электролиза	Температура процесса, °C	
Плотность тока, А/дм ²		
Сила тока, А		
Среднее напряжение, В		
Характеристики медного порошка		
формы частиц		
размер частиц		
количество порошка, г		

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Каков механизм образования рыхлых катодных осадков металлов?
2. Какие параметры раствора и режимы электролиза способствуют отложению рыхлых осадков металлов?
3. Как изменяться параметры электролиза (выход по току, напряжение, удельный расход электроэнергии) при замене медных анодов на нерастворимые (платиновые, свинцовые)?
4. Возможно ли без кулонометра рассчитать выход по току при получении медных порошков?
5. Как измерить электродную поляризацию при осаждении меди, если использовать в качестве электродов сравнения каломельный или хлорсеребряный электроды?
6. Как изменится структура медного порошка при его длительном наращивании (например, при его наращивании в течение нескольких часов)?
7. Каково назначение серной кислоты в электролите для получения медных порошков?

Рекомендуемая литература

Основная литература

1. Гамбург Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов/Ю.Д.Гамбург, Дж.Зангари. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 438 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/37106>. - ЭБС «IPRbooks», по паролю.
2. Теоретическая электрохимия: учебник / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Студент, 2013. – 496 с.
3. Целуйкина Г.В., Закирова С.М. Прикладная электрохимия. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Электрохимические технологии» – Энгельс: изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2015. – 51 с.

Режим доступа: <http://techn.sstu.ru/WebLib/17065.DOC>

Дополнительная литература

4. Кудрявцева О.В. Техническая гальванопластика / О.В. Кудрявцева; ред. Г.К. Буркат. – 6-е изд. – СПб.: Политехника, 2010. – 148 с.
5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. В.Н. Кудрявцева. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Глобус, 2002. – 351 с.
6. Грилихес С.Я. Электрохимические и химические покрытия / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
7. ГОСТ 9.302-88
8. Гальванотехника: справочник. / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Таль и др.; под ред. А.М. Гинберга. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
9. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии: учебное пособие для вузов. / В.Н. Флеров. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1987. – 312 с.
10. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник. / В.И. Игнатьев, Н.С. Ионычева, А.В. Маренчев и др.; под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т.1. – 240 с.
11. Прикладная электрохимия: учебник для вузов. / Р.И. Агладзе, Т.А. Ваграмян, Н.Т. Тофман и др.; под ред. А.П. Томилова. 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1984. – 520 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1.

Физические константы некоторых металлов и электрохимические эквиваленты

элемент	Атомная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	валентность	Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)
Висмут	208,98	9,75	3	2,600
Железо	55,85	7,8	2	1,042
	197,2		3	0,694
Золото		19,3	1	7,370
	114,76		3	2,451
Индий	112,41			
	58,94	7,31	3	1,427
Кадмий	63,57	8,65	2	2,097
	58,69			
Кобальт	118,7	8,71	2	1,099
	107,88			
Медь	207,21	8,9	2	1,186
	52,996	8,9	2	1,095
Никель				
Олово	65,38	7,3	2	2,216
		10,5	1	4,025
Серебро		11,3		

Свинец		7,1	2	3,856
Хром			6	0,324
		7,14	3	0,648
Цинк			2	1,220

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Определение толщины покрытия (ГОСТ 9.302-88).

Гравиметрический метод определения толщины покрытия.

Метод основан на определении массы покрытия взвешиванием деталей на аналитических весах до и после нанесения покрытия или до и после растворения покрытия или основного металла. Площадь покрытия измеряют с погрешностью не более $\pm 2\%$ или используют данные о площади покрытия, указанные на чертеже.

Способ 1. Метод применяют для определения средней толщины однослойных покрытий с известной плотностью на деталях, массу которых можно определить взвешиванием на аналитических весах с классом точности не ниже 2,0. Относительная погрешность метода $\pm 10\%$.

Среднюю толщину покрытия в микрометрах вычисляют по формуле:

$$\delta = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot d} \cdot 10^4 \quad (1)$$

где m_1 -масса деталей до нанесения покрытия, г; m_2 -масса деталей после нанесения покрытия, г; S -площадь покрытия, см^2 ; d -плотность металла покрытия, г/см^3 .

Способ 2. Покрытие снимают погружением в соответствующий раствор. Растворы для снятия покрытий приведены в табл. 2. Рекомендуемый

объем раствора 10 см³ на 1 см³ покрытия. Детали выдерживают в растворе до полного растворения покрытия, затем извлекают, промывают водой, высушивают и взвешивают.

Среднюю толщину покрытия в микрометрах вычисляют по формуле:

$$\delta = \frac{m}{S \cdot d} \cdot 10^4 \quad (2)$$

где m -масса покрытия, г.

Если покрытие растворяется вместе с основным металлом, массу покрытия определяют соответствующим методом химического анализа.

Таблица 2.

Растворы для снятия покрытий

Вид покрытия	Основной металл или металл подслоя	Состав раствора			Температура, °С
		Компоненты	Концентрация		
			г/л	мл/л	
Цинковое, кадмиевое	Сталь, чугун	Кислота соляная (плотность 1,19 г/см³)	-	500	От 18 до 30
		Уротропин	5	-	
Медное, сплав медь-цинк	Сталь, чугун	Ангидрид хромовый	275	-	От 18 до 30
		Аммоний сернокислый	110	-	
Никелевое	Сталь	Кислота серная (плотность 1,84 г/см³)	-	330	От 18 до 30
				660	
		Кислота азотная (плотность 1,41 г/см³)	-	-	
		Железо (II) сернокислое 7-водное	20	-	

Хромовое	Сталь, чугун	Кислота соляная (плотность 1,19 г/см ³) Трехокись сурьмы	- 10	360 -	От 18 до 30
	Медь и ее сплавы, никель	Кислота соляная (плотность 1,19 г/см ³)	-	360	От 18 до 30
Анодно-окисное	Алюминий и его сплавы	Ангидрид хромовый	20	-	От 80 до 90
		Кислота фосфорная (плотность 1,68 г/см ³)	-	35	

Определение толщины покрытия методом капли.

Метод основан на растворении покрытия соответствующим раствором, наносимым на поверхность каплями и выдерживаемым в течение определенного промежутка времени. Метод применяют для однослойных и многослойных покрытия (послойно).

При проведении измерения на поверхность покрытия наносят из капельницы одну каплю раствора, выдерживают время, указанное в таблице 3, и насухо удаляют фильтровальной бумагой. Затем на то же место наносят вторую каплю раствора, повторяют до полного растворения покрытия.

Для предотвращения растекания раствора на поверхности детали с помощью любого химически стойкого изолирующего материала ограничивают площадку и наносят на нее каплю раствора для снятия покрытия.

Толщину покрытия в микрометрах вычисляют по формуле:

$$\delta = \delta_k \cdot (n - 0,5) \quad (3)$$

где δ_k - толщина покрытия, снимаемая одной каплей раствора за определенное время, мкм; n - количество капель, израсходованное на растворение покрытия.

Толщина для различных покрытий в зависимости от температуры приведена в таблице 4.

При расчете толщины покрытий, полученных из электролитов с блескообразующими добавками, поправочный коэффициент не вводят.

Таблица 3.

Растворы для снятия покрытий

Вид покрытия	Основной металл или металл подслоя	Состав раствора			Время выдержки одной капли, с	Признак окончания измерения
		Компоненты	Концентрация			
			г/л	мл/л		
Цинковое, кадмиевое	Сталь, медь и ее сплавы, никель	Медь сернокислая	100	-	60	Появление розового пятна
Медное	Сталь, никель, алюминий и его сплавы	Ангидрид хромовый Аммоний сернокислый	275	-	60	Появление основного металла или металла подслоя
			110	-		
Никелевое	Сталь, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы, титан	Железо хлорное Медь сернокислая	300	-	30	Появление розового пятна
			100	-		
Хромовое	медь и ее сплавы, никель, цинк и его сплавы, титан	Кислота соляная (плотность 1,19 г/см³)	-	360	60	Появление основного металла или металла подслоя

Таблица 4.

Толщина покрытия, снимаемая за единицу времени для метода нанесения капли.

Температура, °С	Толщина δ_k снимаемая за 1 с, мкм, для покрытия				
	<i>Цинкового</i> из цианистых, сернокислых, аммиакатных, цинкатных электролитов	<i>Кадмиевого</i> из цианистых, сернокислых, хлористоаммонийных, сульфатноаммонийных электролитов	<i>Медного</i> из цианистых, сернокислых, пирофосфатных электролитов	<i>Никелевого</i> из сернокислых, сульфоаммонийных электролитов	<i>Хромового</i>
18	2,33	1,85	1,17	0,67	1,08
19	2,40	1,86	1,19	0,69	1,14
20	2,47	1,87	1,20	0,70	1,20
21	2,55	1,88	1,22	0,71	1,26
22	2,62	1,89	1,23	0,72	1,32
23	2,69	1,90	1,24	0,73	1,38
24	2,76	1,91	1,26	0,74	1,44
25	2,83	1,92	1,28	0,75	1,50
26	2,90	1,93	1,29	0,75	1,56
27	2,96	1,94	1,32	0,76	1,62
28	3,05	1,95	1,33	0,77	1,74
29	3,12	1,96	1,34	0,77	1,86
30	3,17	1,97	1,35	0,78	1,98

Примечания:

При толщине никелевого покрытия менее 3 мкм каплю раствора выдерживают на поверхности покрытия в течение 15 с. Одна капля при температуре 18-30 °С снимает за 15 с 0,3 мкм никеля.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
ГОСТ 9.303—84

Таблица 5.

Выбор толщины цинкового покрытия

Группа условий эксплуатации	Минимальная толщина покрытия, мкм
<i>Легкие условия</i> (Л). Отапливаемые и вентилируемые помещения. Относительная влажность 65 – 45% при температуре 25 °С.	3-8
<i>Средние условия</i> (С). Неотапливаемые помещения. Отсутствие атмосферных осадков. Температура воздуха от –60 °С до + 60 °С. Относительная влажность 95±3% при температуре 30 °С.	15
<i>Жесткие условия</i> (Ж). Эксплуатация на открытом воздухе. Воздействие атмосферных осадков, загрязненных промышленными газами. Относительная влажность 95±3% при температуре 35 °С.	24
<i>Особо жесткие условия</i> (ОЖ). Длительное пребывание в воде. Атмосфера насыщена промышленными газами. Тропические условия.	36-42

