

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ І РОЗЧИНЕННЯ МЕТАЛІВ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавр
за освітньою програмою «Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Електронне мережне навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

Укладачі: Мотронюк Тетяна Іванівна, канд. техн. наук, доц.
Ущатовський Дмитро Юрійович, канд. техн. наук.
Ліночева Ольга Володимирівна, д-р техн. наук, проф.
Фроленкова Світлана Василівна, канд. техн. наук, доц.
Бик Михайло Володимирович, канд. хім. наук, доц.

Рецензент *Кримець, Г.В.*, канд. техн. наук, кафедра ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського

Відповідальний редактор *Косогін О.В.*, канд. техн. наук, доц.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 4 від 24.06.2022 р.)
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол № 7 від 24.06.2022 р.)*

У практикумі викладено теоретичні основи процесів електрохімічного осадження та розчинення металів, зокрема, описано вплив сумісного розряду іонів металу і водню, та складу розчину електроліту на структуру й властивості гальванічних осадів металів. Детальну увагу приділено методам визначення розсіювальної здатності електролітів за допомогою спеціальних гальванічних комірок Філда та Молера. Наведено способи визначення швидкості та заходи із подолання контактного обміну, як негативного процесу, при електроосадженні гальванічних покриттів. Розглянуто основні операції попередньої підготовки поверхні та їх вплив на якість отримуваних гальванічних покриттів. Розкрито технологічні та теоретичні особливості процесів електрохімічного полірування металів. Описано способи анодування алюмінію та його сплавів, а також методи контролю якості, поруватості та захисних властивостей анодних покриттів на алюмінії.

Практикум призначений для студентів, що виконують лабораторні роботи з освітньої компоненти «Основи процесів осадження і розчинення металів» за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Обсяг 4,5 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Лабораторна робота №1	
ВПЛИВ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ МЕТАЛЕВИХ ДЕТАЛЕЙ НА ЯКІСТЬ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ	5
Лабораторна робота №2	
ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ПОЛЯРИЗАЦІЮ ВИДІЛЕННЯ МЕТАЛУ ТА ЯКІСТЬ ОТРИМАНОГО ОСАДУ	19
Лабораторна робота №3	
СУМІСНИЙ РОЗРЯД ІОНІВ МЕТАЛУ ТА ВОДНЮ НА КАТОДІ.....	35
Лабораторна робота №4	
ВИЗНАЧЕННЯ РОЗСІЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ	49
Лабораторна робота №5	
КОНТАКТНИЙ ОБМІН МЕТАЛІВ	62
Лабораторна робота №6	
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ТА ХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МЕТАЛІВ	82
Лабораторна робота №7	
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ.....	93
ЗМІСТ ЗВІТУ	110
ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	111
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	115

ВСТУП

Освітня компонента «Основи процесів осадження і розчинення металів» призначена для оволодіння теоретичними основами процесів осадження та розчинення металів, які використовують в гальванотехніці, гідроелектрометалургії та для електрохімічної обробки металів.

Викладання цієї освітньої компоненти ґрунтується на знаннях і навичках, набутих під час вивчення таких основних фахових освітніх компонент, як «Теоретична електрохімія» та «Матеріалознавство».

Метою освітньої компоненти «Основи процесів осадження і розчинення металів» згідно з освітньо-професійною програмою є формування у студентів здатностей:

- використовувати знання, уміння і навички в галузі природничо-наукових дисциплін для теоретичного освоєння загальнопрофесійних дисциплін та рішення практичних завдань хімічної технології;
- застосовувати професійно профільовані знання й практичні навички в галузі загальної, аналітичної, фізичної, органічної хімії, високомолекулярних сполук і колоїдної хімії для оцінювання техніко-економічних показників хімічних та хіміко-технологічних процесів;
- отримання знання та розуміння предметної області і професійної діяльності;

Освітня компонента включає поєднання лекцій, практичних занять та лабораторний практикум.

Основною метою лабораторних робіт є практичне засвоєння: теоретичних основ процесів електроосадження металів; технологічних операцій підготовки поверхні перед нанесенням металевих покриттів; способів подолання контактного обміну; методів визначення розсіювальної здатності електролітів; особливостей процесів електрополірування; анодування алюмінію та інших анодних процесів, які відбуваються при електроосадженні металів.

Лабораторна робота №1

ВПЛИВ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ МЕТАЛЕВИХ ДЕТАЛЕЙ НА ЯКІСТЬ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ

Мета роботи – ознайомитися з процесами підготовки поверхні металів перед нанесенням гальванічних покриттів і визначити вплив підготовки на адгезію покриттів до поверхні металу.

1.1. Теоретичні відомості

В залежності від призначення металеві покриття повинні відповідати вимогам, які наведені в технічних умовах. Так, незалежно від призначення, всі покриття (захисні, захисно-декоративні, спеціальні) мають бути міцно зчеплені з металом виробів, які покривають. Покриття не повинні відшаровуватися від виробів під дією різких поштовхів, ударів, струшування, вигинів, перегинів і т. ін. Для виконання такої вимоги обов'язковою є відповідна підготовка поверхні виробів перед нанесенням на них гальванічних покриттів [1 – 3].

Одною з найважливіших умов отримання міцно зчепленого і задовольняючого за зовнішнім виглядом металевого покриття є висока чистота поверхні, яка покривається. Виріб, який пройшов механічну та інші види обробки (до гальванічної), завжди містить на поверхні забруднення, які можуть порушити процес нормального електролітичного нанесення покриття. Найбільш часто на поверхні деталей наявні: оксиди, гідроксиди чи солі, жири, мінеральні масла та інші органічні речовини, сторонні тверді тіла, які попадають на поверхню при виготовленні й транспортуванні виробів (графіт, пісок, пил і т. ін.).

Підготовка поверхні металу, яка передусє нанесенню гальванічних покриттів, виявляє істотний вплив на їх якість. Задача підготовки зводиться до можливо більш повного згладжування поверхні виробів, які покриваються, і видалення з неї різних забруднень і плівок. У деяких випадках поверхні надають необхідний зовнішній вигляд (блиск, матовість, шорсткість і т. ін.).

Жирові забруднення видаляються різними методами знежирення, оксидні – механічною обробкою та травленням поверхні.

У випадку незначного забруднення поверхні виробів жирами, маслами чи оксидами, є можливість отримати нормальне за зовнішніми ознаками покриття, але воно не буде мати міцного зчеплення з основним металом і при механічному впливі (вигин, удар та ін.) чи нагріванні відшаровується, причому погане зчеплення осаду виявляється інколи не відразу, а через деякий час після нанесення покриття.

Погана міцність зчеплення покриття з основним металом спостерігається також у тому випадку, коли виріб, ретельно очищений від жирових, оксидних та інших забруднень обробкою у відповідних розчинах, недостатньо відмитий від залишків останніх, або коли сама промивна вода містить якісь забруднення. Особливо шкідливі домішки у воді деяких органічних колоїдних чи поверхнево-активних речовин, які здатні адсорбуватись на поверхні металів. Деякі з них виявляють негативний вплив на адгезію гальванічних осадів уже при концентрації у декілька міліграм на літр (желатина, альбумін, деякі інгібітори травлення, наприклад, катапін). Незважаючи на такі малі кількості колоїдів у розчині, їх вплив не зникає і після занурювання виробів у киплячу воду і навіть після повторного нанесення покриттів на поверхню після зняття першого. Не тільки зовнішні поверхневі забруднення впливають на якість осаду, але й матеріал і спосіб виготовлення та обробки виробів.

При підготовці поверхні виробів застосовують механічні, хімічні та електрохімічні способи чи їх поєднання.

Механічна підготовка поверхні

Суть механічної підготовки полягає у видаленні з поверхні деталі окалини чи інших оксидів, задирок, раковин та наданні поверхні відповідної чистоти.

Для механічної підготовки поверхні використовують процеси шліфування, галтування, полірування і крацювання на обертових кругах чи в обертових барабанах; віброабразивна обробка проводиться на спеціальних вібраційних установках.

У лабораторній практиці для підготовки невеликих зразків практикується також і ручне шліфування за допомогою абразивного паперу з різним розміром зерна для досягнення відповідної чистоти поверхні.

Механічна підготовка поверхні перед нанесенням гальванічних покриттів визначається вимогами, які ставлять до чистоти поверхні, і не завжди є обов'язковою.

Хімічні та електрохімічні методи підготовки поверхні

Хімічні та електрохімічні методи включають: операції знежирення (в органічних розчинниках, у лужних розчинах, у миючих засобах, емульсійне знежирення), травлення, активацію, хімічне чи електрохімічне полірування (в кислих або лужних водних розчинах) і т. ін.

Забруднення на поверхні деталей, які поступають в гальванічний цех, утворюються в процесі виготовлення в механічних, ливарних, ковальських та інших цехах, а також у процесі термічної обробки, транспортування, консервації та зберігання. Це можуть бути робочі та консерваційні масла і мастила, шліфувальні і полірувальні пасти, а також окалина, іржа та ін.

Хімічне знежирення

Знежирення є обов'язковою операцією незалежно від характеру попередньої обробки [3].

Деталі можуть бути вкриті щільним шаром мастила, шаром рідких масел чи невидимих оку тонких жирових плівок. В усіх випадках жирові забруднення, ізолюючи поверхню деталі від контакту з водними розчинами, перешкоджають процесам травлення, активації і безпосередньо електроосажденню.

Жирові забруднення бувають мінерального, тваринного та рослинного походження. Жири мінерального походження (консистентні мастила і мінеральні масла, полірувальні пасти) не розчиняються у воді. Їх видаляють, головним чином, органічними розчинниками (трихлоретилен, тетрахлоретилен, чотирьоххлористий вуглець, хладон-113, уайт-спірит і т. ін.). Поверхню металу

очищують різними способами - зануренням, струминною обробкою, у паровій фазі і комбінованим методом, який поєднує вказані методи.

Після знежирення в органічних розчинниках на поверхні металу залишається найтонша плівка жиру, яка перешкоджає нормальному перебігу подальших процесів підготовки поверхні деталей та електроосадження покриття. Деталі доводиться додатково знежирювати у водних розчинах. У разі відсутності на поверхні товстих шарів жирів і мастил, а також полірувальних паст, процес знежирювання поверхні деталей може починатися обробкою в спеціальних знежирюючих водних розчинах, тобто без знежирювання в органічних розчинниках.

При хімічному знежирюванні поверхні металів застосовують розчини лугів, солей лужних металів і низку спеціальних миючих засобів і композицій на основі органічних і неорганічних ПАР та розчинників.

Знежирювання в лужних розчинах зводиться до омилення тваринних і рослинних жирів та емульгування мінеральних масел. Процес омилення жирів являє собою їх хімічну взаємодію з лугом з утворенням легкокорозивних у воді сполук. Мінеральні масла, чи жири, які не омилюються, хімічно не розкладаються лугами, але вони можуть давати з останніми емульсії і, завдяки цьому, порівняно легко відокремлюватися від поверхні металу. Процес емульгування масел у лужних розчинах відбувається за наявності ПАР чи емульгаторів і прискорюється перемішуванням розчину та нагріванням (аж до кипіння).

Розчини для хімічного знежирювання звичайно, містять луги, карбонати, фосфати, силікати, мило, ПАР (ОП-7, ОП-10, ДС-10, синтамід-5 та ін.). Хімічне знежирювання сталей проводять у сильнолужних розчинах (рН 12...14) (грубе очищення) чи середньолужних розчинах (рН 11...12) (тонке очищення), кольорових металів - у слаболужних середовищах (рН 10...11). Процес знежирювання проводять при температурі $T = 70...90\text{ }^{\circ}\text{C}$, при якій омилення й процес емульгування перебігає більш інтенсивно. Тривалість знежирювання залежить від ступеня забруднення деталей і становить від 3 хв до 20 хв.

Збільшення температури і перемішування розчину прискорює видалення жирових забруднень з поверхні.

Приклад лужного розчину для хімічного знежирювання (г/л):

Na_2CO_3 15...35,

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 15...35,

Синтанол ДС-10 3...5.

Температура розчину $T = 60 \dots 80$ °С, тривалість обробки 5...20 хв.

Замість ДС-10 можуть застосовуватися інші ПАР (ОП, Na_2SiO_3 і т. ін). Цей розчин рекомендується для знежирювання деталей з усіх металів, крім полірованого алюмінію та його сплавів.

На теперішній час для хімічного знежирювання все більш широке застосування отримують синтетичні миючі засоби (СМЗ) на основі ПАР із добавками лужних компонентів (Лабомід 101, Лабомід 203, МС-15, Темп 100, ТМС-31 та ін.). Їх миюча здатність та ефективність в 3...5 разів вища, ніж лужних розчинів. Наприклад, для очищення кольорових і чорних металів від жирових забруднень і полірувальних паст рекомендується використовувати СМЗ ТМС-31-1А такого складу (мас. %):

олеїнова кислота 4,

моноетаноламід 10,

натрієве мило 7,

естефат 383 6,

триетаноламін 8,

спирт етиловий 10,

вода 55.

У залежності від складу забруднень та їх кількості на деталях робочі концентрації СМЗ у воді знаходяться в межах 5 г/л ...20 г/л. Оптимальна температура розчинів СМЗ становить $T = 75 \dots 85$ °С. Нижче 70 °С миюча здатність розчину різко знижується, а піноутворення підсилюється.

Для очищення від важкорозчинних забруднень і в тих випадках, коли очищення здійснюють при порівняно невисоких температурах ($T = 20 \dots 50$ °С)

рекомендується застосовувати розчиняючі емульгуючі засоби (РЕЗ) на основі ПАР і органічних розчинників. Прикладом РЕЗ є склад Лабомід-312, який являє собою суміш (мас. %):

трихлоретилен	60,
трикрезол	30,
синтанол ДС-10	5,
алкілсульфонат	5.

Деталі витримують спочатку протягом 10 хв...15 хв при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в Лабоміді-312 (очищення 97%), потім промивають у розчині СМЗ при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Розчини РЕЗ у порівнянні з СМЗ при ідентичних умовах обробки в 5...15 разів ефективніші та в 3...5 разів потребують менше теплової енергії.

При виборі хімічних методів знежирення слід враховувати екологічні фактори. Так, органічні розчинники є летючими та токсичними. Найбільш токсичними є хлоровуглеводні.

Електрохімічне знежирення

Електрохімічне знежирення значно прискорює і покращує видалення жирових забруднень і його використовують, головним чином, для остаточного видалення незначних жирових забруднень, які залишилися після інших видів знежирення, слідів від захоплювання руками при монтажі деталей на підвіски і т.п. [3].

Електрохімічне знежирення деталей здійснюється на катоді або на аноді, або комбінованим методом – послідовним переключенням полярності (катод-анод), причому анодну обробку ведуть короткочасно.

У процесі електрохімічного знежирення жири емульгуються під впливом лужного розчину та бульбашок водню, які виділяються на поверхні деталі (при катодному знежиренні) чи кисню (при анодному знежиренні). Сильне газовиділення сприяє розриву жирової плівки і краплеутворенню під дією сил поверхневого натягу. Масляні краплі відриваються від поверхні, захоплюються газовими бульбашками і піднімаються на поверхню електроліту. Водень, який

виділяється на катоді, частково дифундує всередину металу, викликаючи при цьому зміну фізичних властивостей металу. Цей процес називається наводнюванням.

Для електролітичного знежирення використовують лужні розчини такого ж складу, як і для хімічного, але менших концентрацій. ПАР при електролітичному знежирюванні не вводять зовсім або ж додають у невеликій кількості (3 г/л...5 г/л), щоб виключити утворення великої кількості піни на поверхні розчину, яка містить водень і кисень (гримучу суміш).

Вироби з кольорових і легких металів знежирюють на катоді при густині струму $i = 3...5 \text{ А/дм}^2$. Деталі з чавуну і сталі для пружин, гнучких пластин, термічно загартованих деталей та ін., для яких повинні зберігатися задані механічні властивості, знежирювати на катоді не можна, оскільки вони при цьому наводнюються і втрачають свої механічні властивості. У цьому випадку знежирювання проводять спочатку на катоді від 2 хв до 10 хв...15 хв. (в залежності від характеру й ступеня забруднення), а потім на аноді протягом 1 хв...2 хв. Такий спосіб зменшує ступінь наводнювання металу. Густина струму для знежирювання чорних металів звичайно становить $i = 5...10 \text{ А/дм}^2$, відношення катодної площі до анодної – від 1:1,5 до 1:2. Температура розчину становить $T = 70...80 \text{ }^\circ\text{C}$, у разі застосування ПАР – $T = 60...70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Травлення

Після операцій видалення забруднень і жирових плівок необхідно видалити оксидні плівки, іржу та інші хімічні сполуки, які знаходяться на поверхні. Ці сполуки, при достатньо великій товщині й суцільності, можуть перешкоджати осадженню гальванічних покриттів чи сильно послабити їх зчеплення з основним металом. Видалення оксидних та інших плівок з поверхні металу за допомогою хімічних реактивів називається травленням.

Склад травильних розчинів і режими обробки вибирають в залежності від природи металу й характеру утворених на металі плівок, які є нерівномірними за товщиною. Через це, при травленні окремі ділянки поверхні металу вже

оголяються, в той час як на інших ділянках ще залишається оксидна плівка. На оголених ділянках буде відбуватися подальше розчинення металу, в результаті чого поверхня може стати перетравленою (шорсткою).

Тому, при розробці травильних розчинів враховують не тільки розчинення оксидних плівок, але і взаємодію розчинів з металом. Для травлення чорних металів застосовують розчини сульфатної чи хлоридної кислоти, іноді – суміш цих кислот. Концентрація кислот у травильних розчинах складає 200 г/л ...300 г/л. Хлоридна кислота розчиняє оксиди заліза краще, ніж сульфатна.

Істотний вплив на швидкість процесу травлення має температура, при її підвищенні швидкість зростає. Оптимальна температура травильних розчинів на основі сульфатної кислоти становить $T = 50...60$ °С, на основі хлоридної кислоти – $T = 30...40$ °С. Тривалість травлення може бути різною (від 10 хв до 120 хв) в залежності від характеру плівок, які підлягають видаленню.

Щоб уникнути перетравлення поверхні і запобігти наводнюванню сталі, у травильні розчини вводять інгібітори травлення. Інгібітори, не впливаючи на швидкість розчинення оксидів, уповільнюють розчинення металу. Це зменшує витрати кислоти на 30 %...50 % і дозволяє застосувати більш високі температури травлення, що суттєво інтенсифікує процес. Найбільш часто використовують інгібітори в кількості 0,25 г/л ...5,0 г/л: ХОСП-10, С-5, Інкор-3, КІ-1 та ін.

Суміщене знежирення і травлення

Сучасний метод підготовки поверхні операцією суміщеного знежирення і травлення став можливим завдяки використанню в травильних розчинах ПАР. Таку підготовку доцільно використовувати в автоматичних лініях, коли поверхня деталей має незначні жирові забруднення, незначну окалину чи іржу.

Розчини для сумісного знежирення і травлення поверхні деталей містять 100 г/л...220 г/л сульфатної чи хлоридної кислоти, а також ПАР (ОП-7, синтанол ДС-10, синтамід - 5 і т. ін) у кількості 5 г/л...15 г/л.

При суміщеному знежиренні-травленні тривалість обробки значно менша, ніж при окремому проведенні цих операцій. Оскільки ПАР, які входять до складу розчинів для одночасного знежирення і травлення, мають адсорбційну здатність, це необхідно враховувати при наступному промиванні і нанесенні покриття.

1.2. Методика виконання роботи

1.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметр марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерело струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 200 мл...250 мл. Аноди нікелеві, цинкові. Катоди у вигляді пластин зі сталі (Ст45 або 08кп) або міді. Зразки дроту зі сталі Ст10 діаметром 0,5 мм...0,7 мм і довжиною 100 мм...120 мм. Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

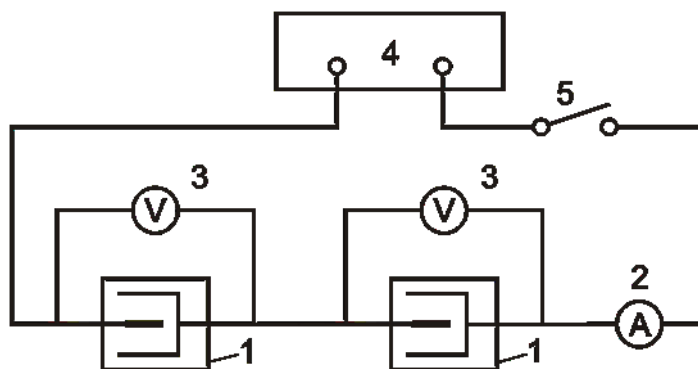
Фосфат, бікарбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; сульфат та хлорид нікелю марок х.ч. або ч.д.а.; борна кислота марки х.ч. або ч.д.а.; розчини нітратної кислоти 10 мас.%...50 мас.%, розчини сульфатної кислоти

10 мас.%...50 мас.%.; електроліти цинкування: сульфатний та пірофосфатний; електроліти нікелювання: сульфатний та сульфаматний без ПАР та з додаванням ПАР, папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (P100).

1.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Електрична схема для осадження металів включає електролізери з досліджуваними електролітами та електродами, джерело постійного струму, амперметр та мідний кулонометр (рис.1.1) [3].



1 – комірка, 2 – амперметр, 3 – вольтметр, 4 – джерело струму, 5 - ключ

Рис. 1.1. Схема лабораторної установки

Дослідження проводять у звичайних прямокутних електролізерах із органічного скла з використанням джерел постійного струму, які дозволяють підключати декілька комірок одночасно. В кожний електролізер завішують два аноди, виготовлені з того металу, який необхідно осадити на катоді; один катод – мідний чи сталевий. Площу катода, на яку осаджують метал, розраховують за формулою $S = 2 \cdot a \cdot h$ (см²), де a – ширина катода, h – висота зануреного в електроліт катода.

Температура електролітів, при якій проводять досліди, інтервал густин струму та матеріал катоду вказані в завданнях. Товщину металевих осадів задає викладач (5...10 мкм). Тривалість електролізу розраховують в залежності від заданої викладачем товщини покриття.

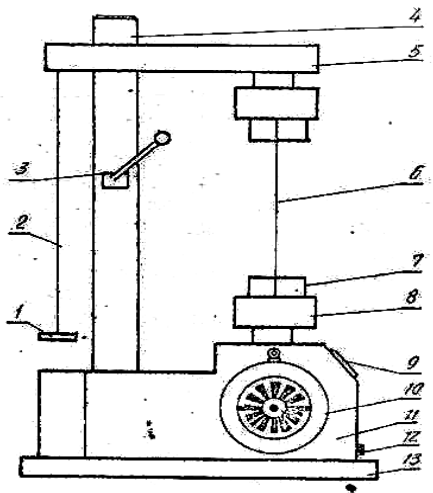


Рис.1.2. Установа К-5 для механічних випробовувань дротяних зразків на скручування

Вплив характеру попередньої підготовки поверхні металу перед нанесенням гальванічних покриттів вивчають на плоских сталевих зразках чи зразках із дроту (із сталі Ст.3, сталі

20, сталі 08 кп і т. ін.). Зразки нарізають із стрічки чи листа: плоскі зразки розмірами 2см × (2...5) см, дротяні – довжиною 100...120 мм. Випробування дротяних зразків виконують на установці К-5 (рис.1.2).

Установа являє собою корпус (11) із закріпленим на ньому електродвигуном (10), який вмикається кнопкою (12), розташовані на основі (13). Від двигуна через черв'ячний редуктор рух передається на шпіндель (8), який, в залежності від положення барабанного перемикача, може обертатися зі швидкістю 30 або 60 об/хв. На шпінделі закріплені захвати (7), в які затискають зразок (6). На корпусі розташований стояк (4), по якому, у відповідності з довжиною зразка, може переміщатися верхня бабка (5) із шпінделем. Переміщення бабки здійснюється обертанням маховика. Фіксується верхній шпіндель рукояткою (3). Шпіндель верхньої бабки зв'язаний через підвіску (2) із механізмом навантажування (1).

Для попереднього навантажування зразка на підвісці механізму навантажування розташовують вантаж, вага якого залежить від діаметра досліджуваного дроту. Перед тим, як затиснути зразок у верхньому захваті, рукояткою (3) опускають шпіндель. Після затискання зразка рукоятку

повертають у початковий стан. У момент розриву зразка мікроперемикач вимикає електродвигун та лічильник числа обертів.

Кожний дротяний зразок затискають у рухомому та нерухомому захватах. Навантаження на зразок забезпечує постійний натяг дроту. При діаметрі дротяних зразків 0,5 мм навантаження повинно складати 11,77 Н (це навантаження досягається вагою тяги й механізму навантажування без додаткового вантажу). При більшому діаметрі зразків вагу додаткового вантажу підбирають за таблицею, яка наведена в інструкції до установки К-5.

Число обертів до розриву зразка фіксують на лічильнику 9. Для визначення числа обертів показання лічильника необхідно розділити на два. Число обертів скручування до розриву для 10 зразків усереднюють і визначають втрату пластичності за формулою:

$$\Delta\delta = \frac{N - N'}{N} 100\%, \quad (1.1)$$

де N і N' - число обертів дротяного зразка до руйнування відповідно у вихідному стані і після наводнювання.

1.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, проведення розрахунків і оформлення результатів

Завдання 1. Порівняння ефективності хімічного та електрохімічного знежирювання поверхні металу. Зразки зі сталевий стрічки 08 кп розміром 2см×5см, із нанесеним шаром жирових забруднень, кількістю 2...3 шт. знежирюють хімічним методом у лужному розчині, який має склад (г/л):

NaOH 5...15,

Na₃PO₄ · 12H₂O 15...35,

Na₂CO₃ 15...35,

синтанол ДС-10 3...5,

при температурі $T = 50...60$ °С протягом 5 хв.

Інші такі ж зразки знежирюють електрохімічно на катоді в розчині такого ж складу при тих же параметрах процесу при густині струму $i = 5...10$ А/дм².

Зразки промивають і наносять на них цинкове покриття товщиною 10 мкм із сульфатного електроліту цинкування (г/л):

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200...250,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 20...30,

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50...100,

pH 3,5...4,5, при густині струму $i=1...2$ А/дм², температурі $T=15...30$ °С. Після нанесення покриття їх промивають і висушують. Потім перевіряють адгезію цинкового покриття до сталі після хімічного й електрохімічного знежирювання і порівнюють їх.

Адгезію перевіряють наступним чином. На зразках за допомогою скальпеля чи гострого ножа наносять ряд рисок довжиною 20...30 мм через 3...4 мм в одному, а потім у перпендикулярному напрямку. Риски наносять, прорізаючи покриття до основного металу. За кількістю квадратиків покриття, які випали, кількісно визначають адгезію покриття до металу і визначають ступінь зменшення адгезії при зміні методу знежирення. Отримані результати заносять до протоколу.

Завдання 2. Вивчити вплив домішок у промивній воді на адгезію гальванічного покриття. Зразки зі сталеві стрічки (4...6 шт.), як і в завданні 1, знежирюють хімічним способом у лужному розчині при $T = 50...70$ °С протягом 25...30 хв., промивають у проточній воді, перевіряють повноту знежирення за змочуванням зразків водою. Якщо вода змочує поверхню зразка суцільно й рівномірно і не спостерігаються розриви плівки води, то такий зразок вважається знежиреним. Два або три зразки залишають на 30 с у воді, яка містить 25 мг/л желатини або 30 мг/л білкового альбуміну, після чого ополіскують водою. На всі зразки наносять цинкове покриття, як і в задачі 1, перевіряють адгезію покриття до сталі і кількісно порівнюють отримані результати. За результатами роблять висновок про вплив слідів колоїдних домішок у промивній воді на адгезію покриття до металу і визначають зниження адгезії у відсотках. Отримані результати заносять до протоколу.

Завдання 3. Вивчити вплив хімічного та електрохімічного знежирювання на наводнювання сталі. Беруть 40 дротяних зразків із сталі Ст10 діаметром 0,5 мм і довжиною 100...120 мм, 10 з них протирають фільтрувальним папером чи ватою для видалення жирового шару і залишають у такому стані, 10 інших знежирюють (попередньо видаливши консистентне мастило) хімічно в лужному розчині при температурі $T=60...70$ °С протягом 25...30 хв. Ще 20 зразків знежирюють катодно (окремо по 10 шт.) в лужному розчині при температурі $T=60...70$ °С протягом 10 хв. при катодній густині струму $i=5...10$ А/дм², причому останні 10 зразків після катодної обробки знежирюють додатково анодно при тих же параметрах протягом однієї хвилини. Після знежирення зразки ретельно промивають гарячою, а потім холодною дистильованою водою. Повноту знежирення перевіряють по тому, як поверхня зразка змочується водою. Потім зразки висушують, протираючи кожну дротину фільтрувальним папером.

Підготовлені таким чином зразки (по 10 дротинок) зв'язують з одного кінця гумкою в пучок. Безпосередньо перед дослідом пучок зразків активують протягом 20 с в бн. H_2SO_4 , промивають дистильованою водою і вміщують у склянку з досліджуваним розчином, зафіксувавши при цьому момент початку досліді. Після закінчення заданого викладачем часу досліді, зразки виймають із розчину, промивають струменем водопровідної, потім дистильованої води, видаляють продукти корозії з поверхні кожного зразка за допомогою фільтрувального паперу. Відрізають кінці дротин, які не знаходилися в розчині кислоти, і кожну дротину, яку витримували в агресивному середовищі, випробовують на установці К-5.

Усі дані зводять у таблицю. Аналізують отримані результати, розраховують зниження пластичності сталі і роблять висновок про вплив методу знежирювання на крихкість сталі.

Задача 4. Вивчити вплив інгібіторів на процес хімічного травлення сталі в розчинах кислоти. Від чотирьох до шести сталевих зразки, які вирізані зі стрічки сталі 08кп і містять на поверхні іржу, знежирюють хімічно у

лужному розчині (див. завдання 2). Попередньо в зразках просвердлюють отвори діаметром 2...3 мм. Після промивання зразки висушують і зважують на аналітичних терезах, а потім по два зразки підвішують на скляних гачках у два хімічні стакани, які містять по 100 мл 15 %...20 % розчину сульфатної кислоти. При цьому в другому стакані в кислоту додають 2 г/л ...3 г/л інгібітора марки Інкор-3 чи іншого інгібітора кислотного травлення. Розчини нагрівають до $T = 40...50\text{ }^{\circ}\text{C}$, зразки витримують у них однаковий час (протягом 5 хв ...15 хв.) до повного видалення іржі. Зразки виймають із розчинів, ретельно промивають, висушують, зважують, а потім аналізують стан поверхні після травлення та втрати маси металу.

Завдання 5. Вивчити процес суміщеного знежирювання і травлення сталі. 4-5 сталевих зразків, які вирізані зі стрічки марки 08кп і містять на поверхні жирові забруднення та іржу, занурюють на скляних гачках у попередньо нагрітий до $T = 60...70\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчин, який містить, г/л:

H_2SO_4	150,
емульгатор ОП-7(ОП-10)	3...5,
тіокарбамід	1...3.

Температуру розчину підтримують під час досліду на рівні $T = 60...70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через кожну хвилину виймають по одному зразку, промивають у проточній воді і перевіряють повноту знежирювання і видалення іржі. Знаходять оптимальну тривалість операції суміщеного знежирювання – травлення за повнотою знежирювання й знімання іржі і заносять усі результати до протоколу роботи.

1.4. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Які вимоги ставлять до поверхні деталей, на яку осаджуватимуть гальванічні покриття?
2. Які види забруднень можуть бути на поверхні деталей після їх виготовлення?
3. Опишіть механізм знежирювання в органічних розчинниках.

4. Розкрийте суть хімічного знежирювання поверхні деталей в лужних водних розчинах: призначення компонентів розчину, умови проведення очищення поверхні, механізм процесу знежирювання.
5. Охарактеризуйте електрохімічне знежирювання, його переваги над хімічним.
6. Опишіть механізм травлення сталі в розчинах хлоридної та сульфатної кислот.
7. У чому полягає особливість операції суміщеного знежирювання та травлення поверхні деталей?
8. Опишіть електрохімічне травлення, його позитивні та негативні сторони в порівнянні з хімічним.
9. У чому полягає інтенсифікація знежирювання поверхонь з використанням ультразвуку?
10. Опишіть особливості операції промивання: призначення та способи проведення.

Лабораторна робота №2

ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ПОЛЯРИЗАЦІЮ ВИДІЛЕННЯ МЕТАЛУ ТА ЯКІСТЬ ОТРИМАНОГО ОСАДУ

Мета роботи – дослідження впливу складу електроліту та режиму електролізу на поляризацію виділення металів та якість одержаних осадів.

2.1. Теоретичні відомості

Електроосадження металів – відновлення іонів металів до нульової валентності на катоді з формуванням осадів певної структури – використовують при нанесенні на поверхню деталей захисних, захисно-декоративних і функціональних покриттів; при електроформуванні металевих виробів шляхом електролізу; при вилученні металів із розчинів, а також при очищенні одержаних металургійними способами металів від домішок та виділенні металів із стічних вод промислових виробництв.

Металеві осадки, які одержують електрохімічним способом, повинні мати певні механічні, фізичні та фізико-хімічні властивості. Наприклад, в гальваностегії, в залежності від призначення, покриття має бути твердим чи проявляти властивість мастильного шару, відзначатись декоративністю чи проявляти лише захисні властивості або ж мати комплекс певних властивостей: надпровідність, магнітну проникливість, жаростійкість. На практиці, як правило, необхідно одержувати дрібнозернисті, щільні, безпорові, гладенькі осадки, які не мають дендритів та "підгару". Так, крупнокристалічні шорсткі осадки легше окиснюються, швидше темніють, мають гіршу електропровідність, здатність до пайки. Порошкоподібні покриття мають поганий зовнішній вигляд, осипаються і не захищають деталі від корозії [1,2, 4, 5].

Властивості осаджуваного на катоді металу, насамперед, визначаються структурою осаду, яка залежить в першу чергу від величини поляризації виділення металу. Під поляризацією катода (ΔE) розуміють зміщення потенціалу під дією струму (E_1) від його рівноважного (E_p) або компромісного ($E_{\text{комп}}$) значення (див. рис. 2.1). При проходженні катодного струму потенціал

зміщується в негативний бік, тому катодна електродна поляризація завжди менша нуля: $\Delta E_k = E_I - E_p < 0$, або $\Delta E_k = E_I - E_{\text{комп}} < 0$. Якщо відома причина, що

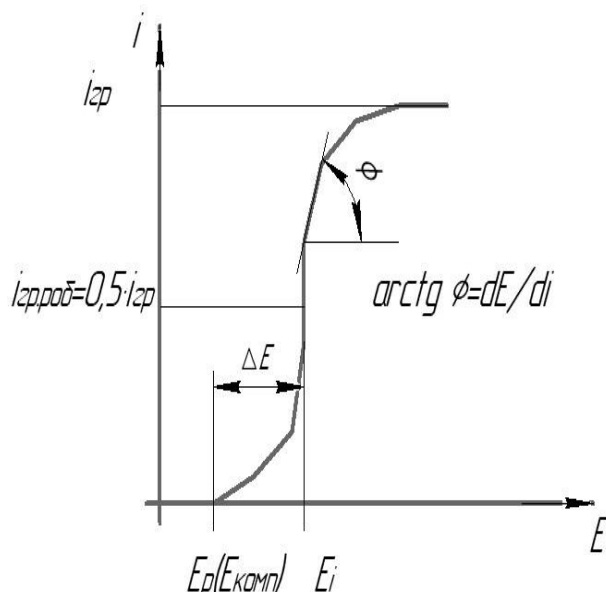


Рис.2.1. Схематичне зображення поляризаційної кривої із відповідними ліп'янками

зумовлює появу поляризації або термін «поляризація» вживається в контексті конкретної електродної реакції, її основного учасника, то замість терміну **поляризація** краще вживати термін **перенапруга**. При цьому мають на увазі поляризацію, специфічну для даної реакції, а не дифузійну поляризацію. Слід також відмітити такий важливий параметр, як **поляризованість**. Для поляризаційної кривої представленої

в координатах $i - E$ ця величина чисельно дорівнює арктангенсу кута нахилу дотичної до поляризаційної кривої при відповідному значенні густини струму (рис.2.1). Поляризованість (dE/di) є параметром, що визначає розсіювальну здатність електроліту. Чим більшим є dE/di , тим розсіювальна здатність вища, і навпаки. Більш детально цей параметр буде розглядатись в наступних розділах.

Поляризація (перенапруга) виділення металів залежить від природи металу, складу електроліту та режиму електролізу.

Усі метали за **величиною металеві перенапруги** при осадженні їх з розчинів солей без ПАР умовно поділяють на три групи.

У *першу групу* входять метали, які виділяються з перенапругою в декілька мілівольт. До неї належать срібло, олово, свинець, кадмій. В процесі електролізу метали цієї групи осаджуються у вигляді окремих кристалів дендритної чи голчастої форми, розмір кристалів складає $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ см.

У *другу групу* входять метали, які виділяються з металеві перенапругою, що дорівнює десяткам мілівольт. Це такі метали, як мідь, цинк, вісмут.

Осади цих металів є грубокристалічними, щільними, розмір кристалів складає $1 \cdot 10^{-3}$ см... $1 \cdot 10^{-4}$ см.

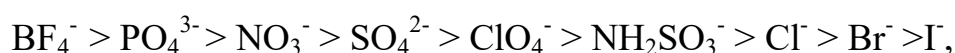
До третьої групи належать метали, які виділяються з металевою перенапругою в сотні мілівольт. Осади металів цієї групи (нікель, залізо, кобаль) є дрібнокристалічними ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ см... $1 \cdot 10^{-6}$ см) та щільними.

Відмінність у катодній перенарузі металів в однотипних електролітах пояснюють, наприклад, різною схильністю металів до пасивування. Поверхня металів, які легше пасивуються, покривається чужорідними частинками, котрі ускладнюють як розрядження іонів металу, так і входження їх у кристалічну ґратку.

Щоб встановити **вплив електроліту на поляризацію (перенапругу)** виділення металу необхідно знати, які саме компоненти входять до його складу. Електроліт для осадження металу містить, звичайно, іони цього металу, які перебувають у гідратованій формі (гідратовані комплексні іони) чи як комплексні іони, де лігандами є неорганічні або органічні молекули чи аніони. Електроліти з першим типом іонів називають *простими*, електроліти з другим типом – *комплексними*.

В загальному випадку до складу **простих електролітів** входять такі компоненти: основний компонент, який є джерелом іонів металу; добавка для збільшення електропровідності електроліту; буфер; депасиватор аноду; ПАР.

Іон металу, зазвичай, вводять в електроліт у вигляді солі металу. Найчастіше використовують сульфати, хлориди, борфториди, кремнійфториди, сульфамати та інші. В простих електролітах на величину перенапруги виділення металу і на характер утворення осаду впливає також природа аніона солі. Встановлено, що перенапруга зменшується з переходом від одного аніона до іншого в такій послідовності:



відповідно, в тому ж напрямку формуються осади з більш грубою структурою.

З метою підвищення електропровідності електроліту вводять кислоту, сіль лужного або лужноземельного металу.

Якщо при осадженні металу можливе виділення водню, то вводять буферну добавку: це може бути слабка кислота, наприклад, борна або буферна суміш, яка містить слабку кислоту і її сіль, наприклад, оцтова кислота і ацетат натрію.

При необхідності в електроліт вводять депасиватори анодів, які перешкоджають утворенню на поверхні анодів пасивної плівки. В якості депасиваторів аноду можуть використовуватись різні речовини. Так, наприклад, в простих сульфатних електролітах для нанесення нікелевих покриттів застосовують іони хлору.

ПАР вводять в прості електроліти для осадження дрібнокристалічних, рівномірних за товщиною, блискучих покриттів або покриттів з заданими властивостями: пластичністю, твердістю, зносостійкістю, відбивною здатністю та ін.

Якщо метал знаходиться в розчині у вигляді гідратованих іонів, то на величину перенапруги (її збільшення) і на характер утворення осаду впливає концентрація іонів металу, що розряджаються, «індиферентних» катіонів і аніонів, ПАР. Якщо метал знаходиться в розчині у вигляді комплексних іонів, то величина перенапруги визначається не стільки природою металу чи аніону солі, скільки природою ліганду, координаційним числом та міцністю комплексних іонів, величиною і знаком їх заряду. Відновлення іонів металів з комплексних електролітів супроводжується значно більшою перенапругою, що сприяє осадженню більш дрібнокристалічних осадів, ніж із простих розчинів.

На структуру і властивості металевих покриттів, крім складу електроліту, впливає **режим електролізу**:

- густина струму;
- температура;
- відносний рух катода і електроліту, при цьому може використовуватись два варіанти: 1) *електроліт* рухається відносно катода за рахунок його *перемішування, циркуляції чи прокачування* або 2)

катоди рухаються відносно електроліту, а саме: обертові катоди чи штанги, які хитаються;

- імпульсний чи інші режими поляризуючого струму (нестационарний електроліз).

Зі збільшенням **густини струму** підвищується металева перенапруга, що сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації і формуванню щільних дрібнокристалічних покриттів. Для кожного процесу існує максимально допустима робоча густина струму, вище якої якість покриття погіршується. Вказана густина струму визначається природою та складом електроліту, концентрацією іонів металу, що відновлюються, температурою електроліту та іншими умовами проведення електролізу.

Електроосадження металевих покриттів за **підвищених температур** електроліту призводить до зниження металевої перенапруги, внаслідок чого осадки формуються більш крупнокристалічними, погіршується розсіювальна здатність електроліту, прискорюється перебіг побічних реакцій виділення домішок, зростає випаровування електроліту через дзеркало ванни, посилюються процеси гідролізу, окиснення компонентів, карбонізація розчину тощо. Застосування підігріву електроліту потребує ускладнення устаткування і збільшення енергетичних затрат.

Разом з тим, є процеси, які без підігріву електроліту стають неможливими: отримання блискучих нікелевих покриттів, хромових покриттів, олов'яних покриттів із станатного електроліту. Підвищення температури електроліту сприяє зростанню максимальної робочої густини струму, тобто є фактором інтенсифікації процесу електроосадження металу.

Відносний рух катода та електроліту має аналогічний вплив на процес електроосадження металу, як і підвищення температури.

Електроосадження металів, зазвичай, проводять з використанням постійного струму. Але можуть використовувати і інші режими поляризуючого струму (нестационарний електроліз), до яких належать: реверсування, «поштовх» струму, імпульсний та інші форми періодичного струму.

Реверсування струму – це режим проходження електричного струму з періодичною зміною його полярності. Наприклад, ~ 20 с деталь є катодом, на її поверхню осаджується покриття, а потім наступні $1 \dots 2$ с вона працює анодом і частина покриття розчиняється; в першу чергу розчиняються виступи, при цьому відбувається «вирівнювання» мікрорельєфу поверхні деталі і концентрації іонів металу в прикатодному шарі. Це дає змогу, по-перше, підвищити густину струму осадження металу, що сприяє підвищенню продуктивності процесу електроосадження металу, а, по-друге, покращити структуру осадів. Реверсивний струм, як правило, не застосовують при електроосадженні металів, які можуть пасивуватись під час анодного періоду.

«Поштовх» струму – короткочасне підвищення його величини до значень, що в $3 \dots 4$ рази перевищують робочу густину струму, і навіть, можуть перевищувати граничну густину струму. При цьому різко зростає перенапруга, виникає багато центрів кристалізації і формуються дрібнокристалічні осадки металів. Тривалість «поштовху» струму невелика і становить ~ 20 с...40с, оскільки при більшій його тривалості погіршиться якість покриття, може утворитись навіть порошкоподібний осад металу.

Імпульсний струм – це періодичний струм з малою тривалістю імпульсів (мілісекунди), великою їх амплітудою і відносно великою тривалістю пауз. Регулювання параметрів імпульсного режиму дає можливість керувати швидкістю осадження металу і його структурою. Цей режим є найбільш ефективним.

2.2. Методика виконання роботи

2.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметр марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерело струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Потенціостат марки П5848 або П5827М.

pH-метр.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 200 мл...250 мл.

Аноди мідні марок АМФ або М0.

Аноди нікелеві, цинкові.

Катоди у вигляді пластин зі сталі (Ст45 або 08кп) або міді.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

Сульфат міді марок ч.д.а або х.ч.; нітрат міді марок ч.д.а або х.ч.; фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; сульфат та хлорид нікелю марок х.ч. або ч.д.а.; борна кислота марки х.ч. або ч.д.а.; розчини нітратної кислоти 10 мас.%...50 мас.%, розчини сульфатної кислоти 10 мас.%...50 мас.%; електроліти міднення: сульфатний та пірофосфатний; електроліти нікелювання – сульфатний та сульфаматний; сульфатний електроліт цинкування, папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (Р100).

2.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Електрична схема для осадження металів включає електролізери з досліджуваними електролітами та електродами, джерело постійного струму, амперметр та мідний кулонометр (рис.1.1).

З метою визначення потенціалів електродів необхідно зібрати вимірювальне коло, яке включає катодний вольтметр, електрод порівняння та досліджуваний електрод.

Також дослідження проводять в трьохелектродних комірках з використанням потенціостатів марки П5848 або П5827М, з метою отримання потенціодинамічних або гальваностатичних поляризаційних кривих. При цьому дослідження проводять на циліндричних електродах, запресованих в тефлон. Робочою є тільки торцева поверхня, площу якої розраховують за формулою $S=\pi \cdot R^2$, де R – радіус робочої частини зразка.

Підготовка поверхні електродів. Підготовка поверхні зразків включає наступні операції: зачищення наждаковим папером, знежирення порошком бікарбонату натрію та активацію в відповідних розчинах у залежності від матеріалу зразка.

Аноди перед початком роботи обов'язково зачищають наждаковим папером і промивають дистильованою водою.

2.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, проведення розрахунків і оформлення результатів

Завдання 1. Визначення впливу концентрації іонів, які відновлюються на катоді, на граничну (i_{zp}) та максимально допустиму робочу ($i_{zp,роб.}$) густини струму, перенапругу виділення металу, поляризованість при осадженні металу на ($i_{zp,роб.}$) та його якість. Ця задача виконується на прикладі осадження міді із сульфатного електроліту.

Використовуючи потенціостати та трьохелектродну комірку (анод і катод – мідні) знімають катодні гальваностатичні поляризаційні криві в розчинах, які містять $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (г/л): 200 (№1), 100 (№2), 50 (№3), 25 (№4) в інтервалі густин струму $i = 0,25 \dots 6$ А/дм². Студенти проводять дослідження в двох розчинах за завданням викладача.

Методика запису поляризаційних кривих така: задають мінімальну густину струму, осаджують 3 мкм...5 мкм міді, під час електролізу заміряють потенціал катода. Після вимкнення струму записують потенціал електрода без струму та описують зовнішній вигляд мідного осаду. Якщо осад міді світлий, рожевий, без дендритів, то електрод вставляють в комірку і знову осаджують мідь при наступній (більшій) густині струму. Так досліди повторюють, збільшуючи густину струму зі вказаним викладачем інтервалом до визначення ($i_{гр.роб.}$) та ($i_{гр.}$). Якщо осад міді має дендрити чи темний колір із наявністю порошку ("підгар"), то перед наступним дослідом катод необхідно зачистити наждаковим папером і протравити. В кожному досліді реєструють потенціал катода та якість мідного осаду. Отримана поляризаційна крива може мати вигляд, як показано на рис.2.1.

Після закінчення дослідів будують графіки залежності густини струму від потенціалу, визначають перенапругу виділення міді та поляризованість при ($i_{гр.роб.}$), встановлюють, яку частину граничної густини складає ($i_{гр.роб.}$). Якість осадів порівнюють при ($i_{гр.роб.}$).

Розраховують за рівнянням Нернста значення рівноважного потенціалу міді з використанням концентрації та активності іонів міді і порівнюють з експериментально одержаними.

Активність (a_i) та коефіцієнт активності (f_i) можна визначити за формулами:

$$a_i = c_i \cdot f_i ; \quad (2.1)$$

$$\lg f_i = |z_- z_+| \cdot h \sqrt{J}, \quad (2.2)$$

де c_i – молярна концентрація катіонів метала; z_- , z_+ – заряди аніона та катіона відповідно; h – константа, що рівна 0,51; J – іонна сила розчину.

Всі потенціали вказують за водневою шкалою. Одержані дані заносять до таблиці 2.2.

Роблять висновок про вплив концентрації іонів міді в електроліті на граничну та гранично допустиму робочу густини струму, перенапругу виділення

міді, поляризованість та якість осадів при ($i_{гр.роб.}$), порівнюють значення розрахованих рівноважних та експериментально отриманих значень потенціалів.

Таблиця 2.2. Експериментальні дані

Електроліти	Розрахункові значення рівноважного потенціалу, В		Вимірне значення рівноважного потенціалу, В	Потенціал катода (В) при густинах струму (А/дм ²)					
	за активністю	за концентрацією		0,25	0,5	1,0
Електроліт №1									
Електроліт №2									

Завдання 2. Вивчення впливу природи іона на перенапругу виділення металу, поляризованість, граничну ($i_{гр.}$) та гранично допустиму робочу ($i_{гр.роб.}$) густини струму та якість осадженого металу. Для проведення цього дослідження використовують процес осадження міді з сульфатного та пірофосфатного електролітів.

Склад сульфатного електроліту (г/л):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200,

H_2SO_4 50.

Склад пірофосфатного електроліту (г/л):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 80,

$K_4P_2O_7$ 350,

Лимонна кислота 20,

Na_2SeO_3 0,02,

pH 8,5.

Перед поляризаційними вимірюваннями необхідно записати потенціали мідних електродів без накладання струму. Знімають катодні **потенціостатичні** криві на мідних електродах в сульфатному та пірофосфатному електролітах в трьохелектродній комірці на потенціостатах П5848 або П5827М. Тривалість витримки при заданому потенціалі задає викладач. Будують залежності $i_k - E_k$, визначають ($i_{гр.}$) та ($i_{гр.роб.}$), яка приблизно складає 50 % граничної (рис.2.1).

Уточнюють значення ($i_{\text{гр.роб.}}$), осаджуючи 3...5 мкм міді в **гальваностатичному** режимі при цій густині струму, як описано в завданні 1. За необхідності, осаджують мідь при більшій чи меншій густині струму. Для уточненого значення ($i_{\text{гр.роб.}}$)* визначають перенапругу виділення металу, поляризованість та відмічають якість осаду.

На основі одержаних даних формулюють відповідні висновки.

Завдання 3. Визначення впливу ПАР на перенапругу виділення металу, поляризованість та якість покриттів. Завдання виконують, використовуючи електроліти для осадження нікелю (табл. 2.3).

Таблиця 2.3. Склад електролітів нікелювання

Компоненти	Склад електролітів, г/л	
	без ПАР	з ПАР
NiSO ₄ ·7H ₂ O	240	240
H ₃ BO ₃	30	30
NaCl	10	10
Лаурилсульфат натрію	-	0,3
Сахарин	-	1,5

Електроосадження нікелю проводять в електролізерах прямокутної форми, в яких розташовують два аноди та посередині між ними досліджуваний катод. Електроліз проводять при температурі $T=20...30$ °С, густинах струму $i=0,8...3,0$ А/дм². Товщина нікелевого покриття 5...10 мкм (вказує викладач). рН електролітів складає 5,0...5,5.

Електричне коло для осадження нікелю включає джерело постійного струму, електролізери для осадження нікелю та амперметр.

З метою визначення потенціалів електродів необхідно зібрати вимірювальне коло, яке складається з катодного вольтметра, електрода порівняння та досліджуваного електрода.

Будують залежності густини струму від потенціалу та перенапруги виділення нікелю від густини струму. Поляризованість визначають при густині струму, вказаній викладачем. Розраховують рівноважний потенціал за рівнянням Нернста для нікелевого електрода та порівнюють його з

експериментально одержаним. Порівнюють зовнішній вигляд одержаних покриттів. На основі одержаних даних роблять відповідні висновки.

Завдання 4. Вивчення впливу температури на перенапругу виділення металу та якість покриттів. Завдання виконують, використовуючи електроліти для осадження нікелю (табл. 2.4).

Таблиця 2.4. Склад електролітів нікелювання

Компоненти	Склад електролітів, г/л	
	без ПАР	з ПАР
NiSO ₄ ·7H ₂ O	240	240
H ₃ BO ₃	30	30
NaCl	10	10
1,4-бутиндіол	-	0,5...0,7 мл/л
Сахарин	-	0,8...2,0

Електроосадження нікелю проводять при кімнатній температурі та при $T=55...65$ °С, густинах струму $i = 0,8...4,0$ А/дм² в електролізерах прямокутної форми, в які встановлюють два аноди та посередині між ними досліджуваний катод. Товщина нікелевого покриття становить 5...10 мкм (вказує викладач). рН електролітів складає 5,0...5,5.

Електричне коло для осадження нікелю включає джерело постійного струму, електролізери для осадження нікелю та амперметр.

З метою визначення потенціалів електродів необхідно зібрати вимірвальне коло, яке включає катодний вольтметр, електрод порівняння та досліджуваний електрод. Потенціал катоду без струму вимірюють після осадження нікелю.

Будують залежності густини струму від потенціалу та перенапруги виділення нікелю від густини струму. Поляризованість визначають при густині струму, вказаній викладачем.

Розраховують рівноважний потенціал за рівнянням Нернста для нікелевого електрода та порівнюють його з експериментально одержаним. Порівнюють зовнішній вигляд одержаних покриттів. На основі одержаних даних формулюють відповідні висновки.

Завдання 5. Перевірка негативного впливу домішок в електроліті на якість осаджуваного покриття. Встановити вплив домішки на потенціал електроду без струму та при робочих густинах струму. Завдання виконують, використовуючи електроліти для осадження нікелю чи цинку, за вказівкою викладача. Склад електролітів наведено в таблиці 2.5.

Метал (цинк чи нікель) осаджують із відповідних електролітів цинкування чи нікелювання (без та з домішкою) при значеннях густин струму $i = 1, 2, 3 \text{ А/дм}^2$ на мідні зразки в електролізері прямокутної форми.

Таблиця 2.5. Склад електролітів з домішками

Компоненти розчину	Склад електролітів, г/л				
	1	2	3	4	5
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240	240	240		
H_3BO_3	30	30	30		
NaCl	10	10	10		
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		10			
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			5,0		5,0
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				250	250
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$				90	90
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$				30	30

Товщина осаджуваного металу становить 5 мкм. Тривалість електролізу розраховують, враховуючи, що вихід металу за струмом для обох металів складає 98%. Заміряють потенціали катодів при вказаних густинах струму та у його відсутності (потенціал катоду без струму вимірюють після осадження металу при густині струму 1 А/дм^2 через 3 хв...5 хв).

Будують залежності густини струму від потенціалу та перенапруги виділення металу від густини струму.

Розраховують рівноважний потенціал за рівнянням Нернста для досліджуваного металу та порівнюють його з експериментально одержаним. Порівнюють зовнішній вигляд одержаних покриттів.

На основі одержаних даних роблять відповідні висновки.

2.4. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Які вимоги ставлять до металевих осадів в гальванотехніці?
2. Через які стадії перебігає процес електроосадження металу?
3. Що таке поляризація при електроосадженні металу та спосіб її визначення?
4. Як впливає природа металу, який осаджується на катоді, на поляризацію (перенапругу) його виділення, структуру та якість?
5. Які компоненти містять електроліти для нанесення металевих покриттів шляхом електролізу?
6. Як впливає склад електроліту на величину поляризації виділення металу, його структуру та якість?
7. Які переваги та недоліки мають прості електроліти в порівнянні з комплексними?
8. Як впливає режим електролізу на поляризацію виділення металу, його структуру та якість?
9. Наведіть характеристику струмових режимів, які використовують при електроосадженні металів, їх переваги та недоліки в порівнянні з електролізом при постійному електричному струмі.
10. Опишіть методику отримання поляризаційних кривих за допомогою потенціостатів.
11. Чим відрізняються рівноважні та компромісні потенціали електродів 1-го роду?
12. Наведіть принцип розрахунку потенціалів електродів 1-го роду за допомогою концентрацій та активностей іонів металів.
13. У чому полягає підготовка поверхні електродів перед дослідженнями?
14. Опишіть принципи роботи та складання лабораторної установки для проведення дослідів.

Лабораторна робота №3

СУМІСНИЙ РОЗРЯД ІОНІВ МЕТАЛУ ТА ВОДНЮ НА КАТОДІ

Мета роботи – вивчення процесів сумісного катодного виділення металу і водню; впливу реакції виділення водню на вихід за струмом металу, структуру і властивості одержаного осаду металу.

3.1. Теоретичні відомості

В процесі електроосадження металів із водних розчинів електролітів на катоді можливий також перебіг іншої реакції, а саме, виділення водню. Водень, що виділяється, не тільки зменшує вихід за струмом металу і через це призводить до зайвих витрат електроенергії, а і змінює структуру та властивості металу, який осаджується [1,2,4].

В результаті виділення водню може відбуватись **наводнювання** сталевих основи (поверхні деталі) та/або електролітичного покриття. Наводнювання металу призводить до зниження його пластичності, погіршення статичної і втомленої тривкості, може призводити до виникнення внутрішніх напружень у покриттях і, якщо ці напруження досить значні, відбувається розтріскування і відшаровування гальванічного осаду від основи, а у випадку значної кількості поглинутого водню - метал набуває крихкості.

Механізм включення водню в гальванічний осад може бути різним.

1. *Атомарний водень може адсорбуватись металом (покриття чи основи) під час електролізу.* Адсорбовані атоми водню частково рекомбінують, перетворюються в молекулярний водень і відокремлюються від катоду, а частково переходять в кристалічну ґратку металу, займаючи в ній вузли або розташовуючись між ними і утворюючи тверді розчини.
2. Водень з металом може утворювати *хімічні сполуки* – гідриди.

Метали схильні до поглинання водню в різних кількостях: електроосаджений хром може містити ~ 0,45% водню; залізо, нікель, кобальт – 0,1%; цинк – 0,01%...0,001%; мідь та свинець не поглинають водень.

Бульбашки адсорбованого водню можуть деякий час затримуватись на поверхні катода і перешкоджати електроосадженню металу в цих місцях. Після видалення бульбашок в покритті залишаються *пори, пітинг*. Більша чи менша ймовірність затримки газових бульбашок залежить від змочування поверхні металу розчином. Якщо поверхня металу добре змочується розчином, то площа контакту бульбашки з поверхнею металу є незначною і вона легко відривається від поверхні, не встигаючи збільшитись до значних розмірів. Якщо поверхня металу погано змочується розчином, то площа дотику бульбашки з поверхнею металу є значно більшою, вона сильніше утримується на поверхні металу, а тому довше затримується на ній і може досягати значно більших розмірів і екранувати місця знаходження. Тому, для зменшення поруватості та пітингу, в електроліти для осадження металів вводять змочувачі, наприклад, лаурилсульфат натрію, універсальний миючий засіб «Прогрес» та інші.

Адсорбований *водень, накопичуючись в мікротріщинах та порах* металу основи, може також призводити до здуття покриття та утворення пухирців під час подальшого зберігання і, як результат, відшаровуванню покриттів.

В результаті виділення водню в прикатодному шарі може *підвищуватись рН* і досягати таких значень, за яких утворюються гідроксиди металів, що являють собою колоїдні суспензії. Останні, адсорбуючись на металі, можуть істотно впливати на його структуру і властивості. З метою підтримки сталого значення рН розчину в процесі електролізу до складу електроліту вводять окремі речовини – буфери або буферні суміші.

Вплив природи металу на кінетику сумісного виділення металу і водню

Суміщеними називають електрохімічні реакції, які одночасно перебігають на електроді і об'єднані спільністю електродного потенціалу. Прикладом суміщених реакцій в гальванотехніці є процеси одночасного виділення металу і водню на катоді.

Природа металу значно впливає на кінетику процесів сумісного виділення металу і водню (величин перенапруг виділення металу та водню; виходів за струмом кожної із реакцій та ін.), структуру і фізико-механічні властивості металу, який осаджується.

Метали по відношенню до водню поділяють на дві групи.

На металах 1-ої електрохімічної групи, до яких відноситься більшість d - металів, що добре адсорбують водень, його виділення перебігає з низькою перенапругою і лімітується зазвичай стадією рекомбінації. В процесі електролізу водних розчинів простих солей таких металів, що мають електронегативні потенціали (залізо, нікель, кобальт), водень виділяється вже при незначних концентраціях його іонів в розчині, що призводить до зменшення виходу за струмом металу. Сумісне виділення водню на цих металах помітно впливає на металеву перенапругу, структуру і властивості гальванічних осадів, тому що його включення в осад найбільш ймовірно при сповільненні видалення адсорбованих атомів водню (стадії рекомбінації). Осадження таких металів супроводжується значною поляризацією, а їх осад зазвичай містять водень. Зміна рН розчину сильно відображається на виході за струмом металу, структурі і властивостях одержаних покриттів. Для підтримання постійного визначеного значення рН розчинів вводять слабодисоційовані кислоти (борну, оцтову, мурашину), які у суміші з відповідними солями мають буферні властивості. Для підвищення електропровідності розчинів електролітів в них додають солі лужних або лужноземельних металів.

Метали 2-ої електрохімічної групи (s, p - метали), навпаки, погано адсорбують водень. На цих металах водень виділяється з високою перенапругою і сповільненою є саме стадія розряду. Метали ж виділяються з низькою перенапругою та високим виходом за струмом. Водень в їх осадах або практично відсутній (свинець, кадмій), або міститься в незначних кількостях (цинк). Підвищення кислотності розчинів простих солей цих металів (свинець,

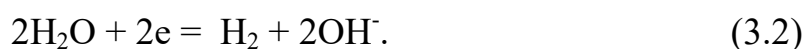
олово, мідь) практично не зменшує їх вихід за струмом, що дозволяє підтримувати рН шляхом введення в електроліт відповідної кислоти.

Вплив складу електроліту на сумісне виділення металу і водню

Електроліти для осадження металів поділяють на прості та комплексні. Прості електроліти є кислими, а комплексні – переважно лужними, але бувають також нейтральними та слабокислими. В кислих розчинах водень виділяється за реакцією:



У лужних, нейтральних та слабо кислих розчинах відновлюються безпосередньо молекули води:



Природа і склад електроліту має значний вплив на кінетику сумісного виділення металу і водню. Як вказувалось вище, зменшення рН кислих електролітів призводить до зниження перенапруги водню і збільшення ступеня його впливу на хід катодного виділення металу і водню. Підлогування електроліту в прикатодному шарі, що має місце в результаті електролітичного виділення водню (при електроосадженні електронегативних металів, електролізі за високих густинах струму), часто призводить до утворення основних солей металів або їх гідроксидів, що також впливає на перебіг сумісного електродного процесу і сильно погіршує якість металевих осадів.

Аніонний склад простого електроліту чинить значний вплив на процеси катодного виділення металу і водню. Значення величини перенапруги виділення металів і здатність металів утворювати компактні дрібнокристалічні осади зменшуються при зміні аніонного складу електроліту в ряду: PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NH_2SO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- . В такому ж напрямку підвищується поверхнева активність аніонів і їх активуюча дія (переважно за рахунок створення негативного $\Delta\Psi_1$ - потенціалу) на виділення водню на більшості електродів. Сторонні (індиферентні) катіони, навпаки, підвищують перенапругу

виділення як металу, так і водню, на багатьох металах, що обумовлено появою позитивного $\Delta\psi_1$ - потенціалу за їх присутності.

Особливий вплив на процеси сумісного виділення металу і водню чинять добавки поверхнево-активних речовин (ПАР). Введення їх в розчини простих солей металів може сприяти зменшенню швидкості виділення водню, збільшенню виходу за струмом металу, підвищенню перенапруги виділення металу, покращенню якості гальванічних осадів (зменшенню розмірів їх зерен, збільшенню блиску, зменшенню крихкості та здатності поглинати водень та ін.).

В комплексних електролітах концентрація іонів водню впливає як на склад комплексних іонів, так і на їх стійкість, що, в свою чергу, відображається на катодній поляризації та структурі металевих осадів.

Вплив режиму електролізу на сумісне виділення металу і водню

Режим електролізу (густина струму, температура електроліту, його перемішування) впливає як на осадження металу, так і на виділення водню.

Катодне виділення водню для середніх та високих значень його перенапруги описують, як правило, рівнянням Тафеля:

$$\eta_v = E_{i(v)} - E_{p(v)} = a + b \cdot \lg(i). \quad (3.3)$$

Величина перенапруги при електроосадженні металу, як і при виділенні водню, зростає зі збільшенням густини струму. Однак характер цієї залежності зазвичай виявляється значно складнішим, ніж при виділенні водню. Навіть для одного і того ж металу, в залежності від діапазону густин струмів, складу і температури розчину, можуть мати місце наступні прямолінійні залежності: $\eta_m - i$, $\eta_m - \lg i$, $1/\eta_m - \lg i$, $1/\eta_m^2 - \lg i$, які свідчать про можливість виникнення як електрохімічної, так і фазової перенапруги.

Підвищення температури, як правило, зменшує перенапругу як електроосадження металу, так і виділення водню; вміст водню в осадах при підвищенні температури електроліту, зазвичай, зменшується.

Перемішування електроліту зменшує дифузійні обмеження, впливає на величину катодної поляризації електроосадження металу і якість гальванічного осаду. Виділення водню перебігає в області кінетичних обмежень і не залежить від перемішування.

3.2. Методика виконання роботи

3.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметр марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерело струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Потенціостат марки П5848 або П5827М.

рН-метр.

Металографічний мікроскоп марки МИМ-7.

Цифрова фотокамера марки SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 200мл...250 мл.

Аноди мідні марок АМФ або М0.

Аноди нікелеві, цинкові.

Католи у вигляді пластин зі сталі (марок Ст45 або 08 кп) або міді.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

Сульфат міді марок ч.д.а або х.ч.; нітрат міді марок ч.д.а або х.ч.; фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; сульфат та хлорид нікелю марок х.ч.

або ч.д.а.; борна кислота марки х.ч. або ч.д.а.; розчини нітратної кислоти 10 мас.%...50 мас.%, розчини сульфатної кислоти 10 мас.%...50 мас.%; електроліти міднення: сульфатний та пірофосфатний; електроліти нікелювання: сульфатний та сульфаматний без ПАР та з додаванням ПАР, папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (P100).

3.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Електричне коло для осадження металів включає електролізери з досліджуваними електролітами та електродами, джерело постійного струму, амперметр та мідний кулонометр (рис.1.1).

Дослідження проводять у звичайних прямокутних електролізерах із органічного скла з використанням джерел постійного струму, які дозволяють підключати декілька електролізерів. В кожний електролізер завішують два аноди, виготовлені з того металу, який необхідно осадити на катоді; один катод – мідний чи сталевий. Площу катода, на яку осаджують метал, розраховують за формулою $S = 2 \cdot a \cdot h$ (см²), де a – ширина катода, h – висота зануреної в електроліт частини катода.

З метою визначення потенціалу катода складають вимірювальний ланцюг, до складу якого входить катод електролізера, капіляр Лугіна, електрод порівняння. Електрод порівняння вибирають в залежності від сорту аніона електролітів, які використовують в ході дослідження. Різницю потенціалів між катодом та електродом порівняння вимірюють за допомогою катодного вольтметра.

Температура електролітів, за якої проводять досліди, інтервал густин струму та матеріал катода вказані в завданнях до лабораторної роботи. Товщину металевих осадів задає викладач (5 мкм...10 мкм). Тривалість електролізу розраховують в залежності від заданої викладачем товщини покриття.

Виготовлення зразків

Електроосадження металів здійснюється на плоскі катода, які вирізають із металевої стрічки (Сталь 08кп).

Підготовка поверхні катодів

Перед дослідями поверхню катодів зачищають наждаковим папером, знежирюють порошком бікарбонату натрію та активують у розчинах кислот, склад яких наведений в табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Склад розчинів для активації зразків

Матеріал зразка	Склад розчину для активації	Концентрація, г/л	Температура, °С	Тривалість, хв.
Сталь 08 кп	H ₂ SO ₄ або HCl	150...200	18...25	3...10
Мідь	H ₂ SO ₄	30	18...25	1...2
	HNO ₃	15...20	18...25	0,5...1,0

Розрахунок виходу металу за струмом. Вихід металу за струмом (V_c) визначають за допомогою мідного кулометра. Для цього зважують катода досліджуваного електролізера та кулометра до і після електролізу та розраховують вихід за струмом металу за формулами:

$$V_c = \frac{m_m \cdot k_{eCu}}{m_{Cu} \cdot k_{eM}} 100 \%, \quad (3.4)$$

$$V_c = \frac{m_m}{I \cdot \tau \cdot k_{eM}} 100 \%. \quad (3.5)$$

де m_m , m_{Cu} – маса металу, який виділився на катоді в електролізері з досліджуваним електролітом та міді в кулометрі, г; k_{eM} , k_{eCu} – електрохімічні еквіваленти металу, який осаджується в досліджуваному електролізері та міді в кулометрі, г/(А·год); τ – тривалість електролізу, год; I – струм, який проходить в електричному колі, А.

Щоб розрахувати вихід за струмом металу за формулою (3.5), то необхідно визначити якнайточніше силу струму (I) при електролізі та тривалість електролізу (τ).

Студенти під час лабораторної роботи виконують за вказівкою викладача лише одне завдання. При підготовці до виконання завдання студенти (з допомогою викладача за необхідності) розробляють структуру таблиць, необхідних для занесення експериментальних та розрахованих даних.

3.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, обробка і оформлення результатів

Завдання 1. Дослідити вплив складу електроліту і рН розчину на вихід за струмом металу, його катодну поляризацію і властивості гальванічних осадів в умовах сумісного виділення металу і водню. Дослідження проводять в електролітах нікелювання, склад яких наведений у таблиці 3.2.

Нікель осаджують на мідних катодах за кімнатної температури і густинах струму $i = 1 \dots 5 \text{ А/дм}^2$.

Тривалість електролізу розраховують в залежності від заданої викладачем товщини покриття (5...10 мкм). рН електролітів вимірюють за допомогою рН-метра.

Потенціали катоду вимірюють при кожному значенні густини струму та без проходження струму через комірку.

Таблиця 3.2. Склад електролітів нікелювання

Компоненти електролітів	Концентрації компонентів, г/л		
	1	2	3
NiSO ₄ ·7H ₂ O	240,0	240,0	240,0
NaCl	10,0	10,0	10,0
H ₃ BO ₃	30,0	-	-
H ₂ SO ₄	-	5,0	30,0

Після виконання завдання студенти:

розраховують V_{cNi} та будують графік залежності виходу за струмом нікелю від густини струму для кожного із електролітів (на одному рисунку);

графічно відображають:

- сумарну поляризаційну криву ($Ni + H_2$);
- поляризаційну криву процесу осадження нікелю, значення для якої отримують з сумарної поляризаційної кривої з врахуванням виходу за струмом нікелю;
- визначають перенапругу виділення нікелю за кожної робочої густини струму;
- визначають поляризованість при кожній робочій густині струму (див. рис. 2.1);
- візуально і під мікроскопом оцінюють якість отриманих покриттів;

аналізують результати експериментів;

формулюють висновки про вплив складу електроліту і рН та густини струму на V_{cNi} , перенапругу виділення нікелю, поляризованість та якість нікелевих осадів.

Завдання 2. Вивчити вплив режиму електролізу на вихід за струмом металу, його катодну поляризацію і властивості гальванічних осадів в умовах сумісного виділення металу і водню. Дослідження проводять в електроліті для нанесення блискучих нікелевих покриттів, який має склад (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	-	240,0,
NaCl	-	10,0,
H_3BO_3	-	30,0,
Хлорамін Б	-	2,0...2,5,
1,4-бутиндіол	-	0,2...0,5,
Формалін	-	0,5...1,2,
рН		4,5...5,5.

Нікель осаджують на мідні катоди за кімнатної температури та за температури $T=45...55\text{ }^\circ\text{C}$ і густинах струму $i=1...4\text{ А/дм}^2$. Тривалість

електролізу розраховують в залежності від заданої викладачем товщини покриття (5 мкм...10 мкм).

Після виконання завдання студенти:

розраховують V_{cNi} та будують графік залежності виходу за струмом нікелю від густини струму при різних температурах (на одному рисунку);

графічно відображають:

- сумарну поляризаційну криву ($Ni + H_2$);
- поляризаційну криву процесу осадження нікелю, значення для якої отримують з сумарної поляризаційної кривої з врахуванням виходу за струмом нікелю;

- визначають перенапругу виділення нікелю при кожній робочій густині струму;

- визначають поляризованість при кожній робочій густині струму;

- візуально і під мікроскопом оцінюють якість отриманих покриттів;

аналізують результати експериментів;

формулюють висновки про вплив густини струму і температури електроліту на V_{cNi} , перенапругу виділення нікелю, поляризованість та якість нікелевих осадів.

Завдання 3. Вивчити вплив природи електроліту на вихід за струмом металу, його катодну поляризацію і властивості гальванічних осадів в умовах сумісного виділення металу і водню. Дослідження проводять в простому кислому сульфатному та комплексному лужному (рН 8,5) пірофосфатному електролітах міднення, склади яких наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Склад електролітів міднення

Компоненти	Склад електролітів, г/л	
	Сульфатний	Пірофосфатний
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	200,0	80,0
H_2SO_4	50,0	-
$K_4P_2O_7$	-	350,0
Лимонна кислота	-	20,0
Na_2SeO_3	-	0,02

Мідь осаджують на мідних катодах при кімнатній температурі і $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, густинах струму $i = 0,25 \dots 3\text{ А/дм}^2$.

Тривалість електролізу розраховують в залежності від заданої викладачем товщини покриття (4...8 мкм). рН електролітів вимірюють за допомогою рН-метра.

Після виконання завдання студенти:

розраховують V_{Cu} та будують графік залежності виходу за струмом міді від густини струму для кожного із електролітів (на одному рисунку);

графічно відображають:

- сумарну поляризаційну криву ($\text{Cu} + \text{H}_2$);
- поляризаційну криву процесу осадження міді, значення для якої отримують з сумарної поляризаційної кривої з врахуванням виходу за струмом міді;
- визначають перенапругу виділення міді при кожній робочій густині струму;
- визначають поляризованість при кожній робочій густині струму;
- візуально і під мікроскопом оцінюють якість отриманих покриттів;
- визначають вплив температури на величину робочої густини струму, катодної поляризації та поляризованості у досліджуваних електролітах;

аналізують результати експериментів;

формулюють висновки про вплив природи електроліту, температури та густини струму на V_{Cu} , перенапругу виділення міді, поляризованість та якість мідних осадів.

Завдання 4. Вивчити вплив концентрації іонів металу в електроліті на вихід за струмом металу, його катодну поляризацію і властивості гальванічних осадів в умовах сумісного виділення металу і водню.

Дослідження проводять в електролітах для електроосадження цинку, наведених в таблиці 3.4.

Цинк осаджують на сталевих катодах при кімнатній температурі і густинах струму $i = 0,5 \dots 6\text{ А/дм}^2$. Тривалість електролізу розраховують в

залежності від заданої викладачем товщини покриття (5 мкм...10 мкм). рН електролітів вимірюють за допомогою рН-метра.

Таблиця 3.4. Склад електролітів для осадження цинку

Компоненти електроліту	Склад електролітів, г/л		
	1	2	3
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	200,0	100,0	50,0
H ₂ SO ₄	50,0	50,0	50,0

Після виконання завдання студенти:

розраховують $V_{c_{Zn}}$ та будують графік залежності виходу за струмом цинку від густини струму для кожного із електролітів (на одному рисунку);

графічно відображають:

- сумарну поляризаційну криву (Zn + H₂);
- поляризаційну криву процесу осадження цинку, значення для якої отримують з сумарної поляризаційної кривої з врахуванням виходу за струмом цинку;
- визначають перенапругу виділення цинку при кожній робочій густині струму;
- визначають поляризованість при кожній робочій густині струму;
- візуально і під мікроскопом оцінюють якість отриманих покриттів;

аналізують результати експериментів;

формулюють висновки про вплив концентрації іонів цинку в електроліті та густини струму на $V_{c_{Zn}}$, перенапругу виділення цинку, поляризованість та якість осадів цинку.

1.4. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Наведіть випадки, при електроосадженні яких металів водень не виділяється?
2. Як впливає природа металу, який осаджується на катоді, на процес виділення водню (на прикладі нікелю та цинку)?

3. Опишіть механізми включення водню в металічний осад при електролізі.
4. Як впливає склад електроліту на процес сумісного виділення металу і водню?
5. Як впливає режим електролізу на процес сумісного виділення металу і водню?
6. Чому погіршується якість металевого осаду при виділенні водню?
7. Яким чином зменшують негативний вплив процесу виділення водню на якість осаджуваних металевих покриттів?
8. Наведіть рівняння для розрахунку потенціалів електродів 1-го роду з використанням концентрацій та активностей іонів металів.
9. Яким чином здійснюється вибір електродів порівняння для проведення поляризаційних вимірювань?
10. Опишіть схему та принцип роботи лабораторної установки для виконання поставлених завдань.
11. Обґрунтуйте вибір підготовки поверхні електродів перед проведенням досліджень.
12. Наведіть порядок виконання поставленого завдання та обробки отриманих результатів.

Лабораторна робота №4

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗСІЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ

Мета роботи – ознайомлення зі стандартною методикою визначення розсіювальної здатності електролітів; дослідження впливу складу електроліту та режиму електролізу на розсіювальну здатність електролітів.

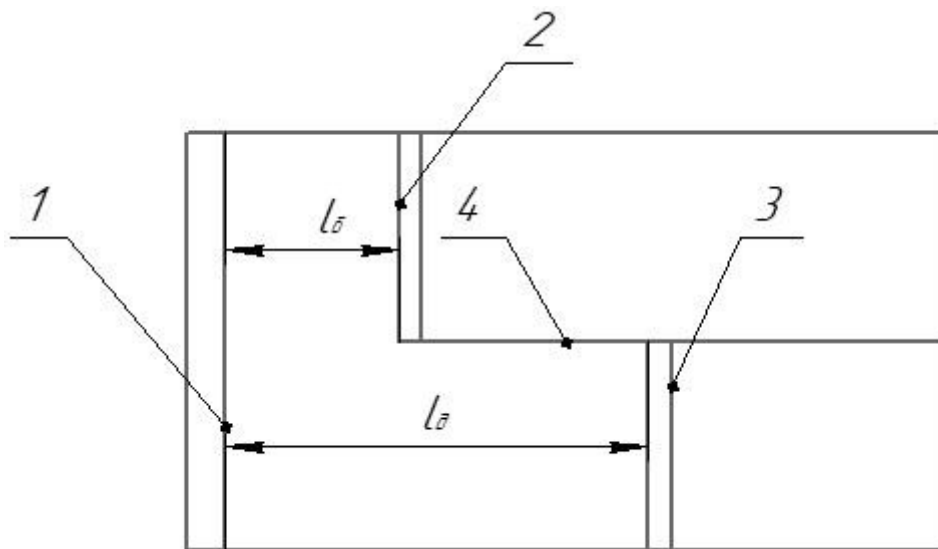
4.1. Теоретичні відомості

Якість електролітичних покриттів визначається не тільки їх фізико-хімічними властивостями і структурою, а й рівномірністю товщини осаду на всій поверхні деталі. Це одна з основних вимог, яка ставиться до покриттів. Розрахунки товщини шару металу за законом Фарадея дають середнє значення. Навіть на пласких катодах, розташованих на однаковій відстані від анодів, густина струму (i) і відповідно товщина покриття (δ) розподіляються нерівномірно: на кутах густина струму значно більша розрахункової, а в середній частині – менша. На складно-профільовані деталі гальванічні покриття осаджуються, як правило, нерівномірно по товщині через неоднаковий розподіл струму й металу по поверхні деталі, який залежить від багатьох чинників. Ці чинники умовно можна розділити на три групи [2,6–9]:

- 1) електрохімічні параметри: характер зміни катодної поляризації і виходу за струмом зі зміною густини струму, електропровідність електроліту;
- 2) геометричні параметри: розміри й форма ванн та електродів, а також їх взаємне розташування;
- 3) випадкові параметри: природа металу, на який наноситься покриття, його структура й стан поверхні.

Розподіл струму позначають через співвідношення $I_б/I_д$, де $I_б$ – струм на ближній від аноду катодній ділянці; $I_д$ – струм на дальній від аноду катодній ділянці. Розрізняють первинний і вторинний розподіл струму. *Первинний* розподіл струму обумовлений геометричними параметрами. Для вивчення впливу геометричних параметрів ближню і дальню ділянку складнопро-

фільованої деталі змодельовали двома катодами, розташованими на різних відстанях від аноду і вони мали однакові площі поверхні S_6 та S_d відповідно (рис.4.1).



1 – анод; 2 – ближній катод; 3 – дальній катод; 4 – діелектрична перетинка.

Рис.4.1. Схематичне зображення комірки Філда

Розподіл струму можна подати у вигляді:

$$\frac{I_6}{I_d} = \frac{i_6 \cdot S_6}{i_d \cdot S_d}, \quad (4.1)$$

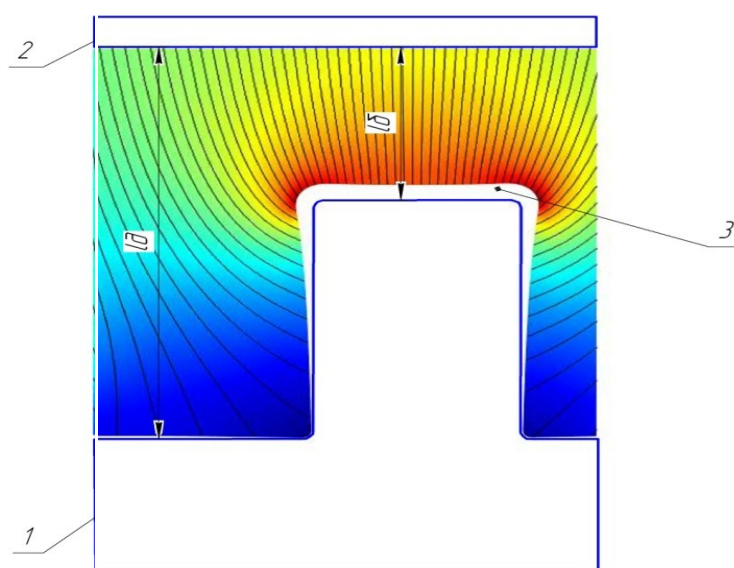
де i_6 , i_d – густини струму на ближньому та на дальньому катодах. Так як $S_6 = S_d$, то $I_6/I_d = i_6/i_d$, таким чином можна порівнювати співвідношення струмів ближнього і дальнього катодів від аноду зі співвідношенням густин струму вказаних катодів. Встановлено, що $I_6/I_d = i_6/i_d = l_d/l_6$, де l_d – відстань від анода до дальнього катода, а l_6 – відстань від анода до ближнього катода, якщо $l_d/l_6 = 5$, то і $I_6/I_d = 5$ і $i_6/i_d = 5$. Первинний розподіл струму спостерігається при малій поляризації та незалежності катодної поляризації від густини струму і є однаковим для геометрично подібних систем будь-якого масштабу.

Вторинний, чи дійсний розподіл струму $(i_6/i_d)''$, відхиляється від первинного, як правило, в бік більшої рівномірності. Він залежить від поляризованості катода (dE/di) , електропровідності електроліту (σ) та

геометричних параметрів електрохімічної системи і може бути описаний емпіричною залежністю:

$$\left(\frac{i_6}{i_d}\right)^n = 1 + \frac{\Delta h}{i_6 + \sigma \left| \frac{dE}{di} \right|}, \quad (4.2)$$

де $\Delta h = l_d - l_6$. З залежності (3.2) видно, що чим більшими є поляризованість катода і електропровідність електроліту, тим співвідношення $(i_6 / i_d)^n$ наближається до 1, а рівномірність розподілу струму є більшою. Модель вторинного розподілу струму наведена на рис.4.2.



1 – деталь-катод; 2 – анод; 3 – осад металу.

Рис.4.2. Двомірний графік вторинного розподілу густини струму та силових ліній електричного поля у міжелектродному просторі гальванічної комірки міднення із складно профільованим катодом, змодельований за допомогою Comsol Multyphysics.

Використовують також поняття *розподіл металу*, яке тотожне співвідношенню m_6 / m_d , де m_6 , m_d – маса осадженого металу на ближній і дальній ділянці катода відповідно. За умови рівності площ ближньої та дальньої ділянки поверхні складно профільної деталі $S_6 = S_d$, розподіл металу можна подати у вигляді співвідношення:

$$\frac{m_6}{m_d} = \frac{i_6 \cdot Vc_6}{i_d \cdot Vc_d}, \quad (4.3)$$

де Vc_6 та Vc_d – вихід за струмом металу на ближній та дальній ділянках поверхні деталі.

Розподіл металу може бути кращим, гіршим чи таким же, як розподіл струму в залежності від того, як залежить вихід за струмом металу від густини струму.

Здатність електроліту змінювати первинний розподіл струму у бік більшої рівномірності називається **розсіювальною здатністю електроліту за струмом** ($PЗ_c$). Здатність електролітів до певного розподілу товщини покриття по поверхні деталей називається **розсіювальною здатністю електроліту за металом** ($PЗ$). На практиці, як правило, визначають і порівнюють розсіювальну здатність електроліту за металом ($PЗ$).

Способи покращення рівномірності розподілу металу по поверхні катоду

Одержанню більш рівномірних металевих осадів на катоді сприяють:

- 1) *збільшення електропровідності електроліту;*
- 2) *збільшення поляризованості процесу осадження металу, що досягається використанням комплексних електролітів; розбавлених по іонам металів, що відновлюються, простих і комплексних електролітів; введенням ПАР до електролітів; застосуванням імпульсного електролізу; використання лазерного та струминного осадження;*
- 3) *наявність побічного процесу на катоді, наприклад, виділення водню, відновлення нітрат-іонів;*
- 4) *покращення геометричних параметрів, а саме:*
 - використання фігурних анодів, які повторюють форму катодів;
 - екрани, які не проводять струм;
 - оптимальна міжелектродна відстань;

- оптимальне розташування деталей відносно одна одної, до стінок та дна електролізера, до рівня електроліту;

- ізоляція анодів на ребрах;

5) зменшення впливу випадкових факторів.

При електроосажденні металу, через різниці швидкостей осаждення, струм на мікронерівностях поверхні розподіляється нерівномірно. Здатність електроліту вирівнювати мікрорельєф поверхні називається *вирівнювальною* або *мікророзсіювальною* здатністю. Здатність електроліту покривати заглиблені ділянки поверхні характеризує його *покрівельну* здатність.

Способи визначення розсіювальної здатності електроліту

Для визначення РЗ електроліту використовують різні методи: вимірювання розподілу струму й металу по поверхні катода; дослідження поляризаційних кривих; побудова діаграм розподілу напруженості електричного поля і т.п.

Вимірювання розподілу струму й металу на катоді є найбільш поширеним методом. Використовують комірки з паралельним розташуванням електродів (комірки Херінга і Блюма, Філда), із розташуванням катода під кутом до анода (комірки Хулла, Кудрявцева і Нікіфорової) і щілинні комірки (Молера, Оленіна). Проте кількісні дані, одержані в кожному випадку, неможливо порівняти, що є одним з основних недоліків існуючих методів визначення РЗ.

У даній роботі для визначення РЗ електролітів вибрано метод з використанням щілинної комірки Молера, оскільки у свій час на базі цього методу розроблено ГОСТ 9.309-86 (дію на даний час призупинено).

4.2. Методика виконання роботи

4.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметр марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерело струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Щілинна комірка Молера (рис. 4.3) являє собою прямокутну посудину, наприклад, з оргскла товщиною 5 мм...8 мм, в якій катодний і анодний простори розділені струмонепровідною, наприклад, також із оргскла, перегородкою (2) з вузькою ≈ 5 мм щілиною з одного боку. Довжина катода (1) і анода (3) – 100 мм, ширина катодного та анодного простору – по 42,5 мм. Глибина комірки становить 70 мм. В цій комірці відношення максимального струму до мінімального дорівнює десяти, що дає змогу досліджувати РЗ електролітів у досить широкому діапазоні густин струму [9].

Розподіл струму та металу визначається з допомогою розбірного катода, який складається з десяти (або меншої кількості) секцій, виготовлених з нікелевої, мідної чи сталевий жерсті (в залежності від досліджуваного процесу) товщиною 0,2...0,3 мм. Ширина кожної секції катода становить $(9,5 \pm 0,1)$ мм, довжина – (100 ± 5) мм. Неробоча (зі сторони стінки комірки) частина кожної секції має бути покрита хімічно стійким лаком чи фарбою.

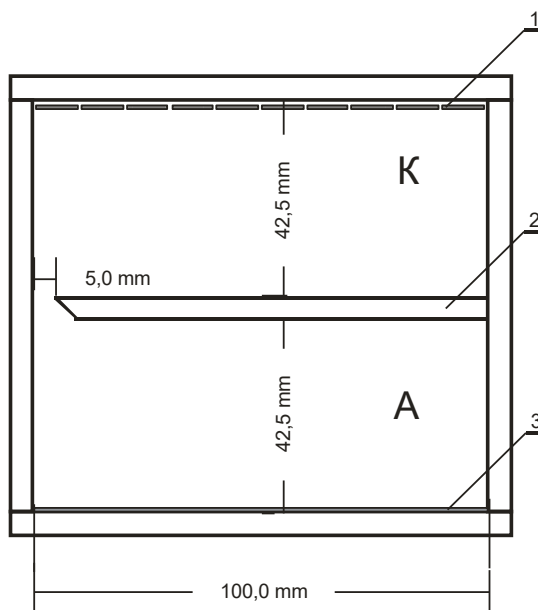


Рис.4.3. Схематичне зображення комірки Молера

Верхня частина кожної секції (30 мм) не ізолюється, оскільки вона слугує для підведення струму. Розсіювальна здатність розраховується за формулою:

$$P3 = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^n |b_n - 1|}{A}\right) \cdot 100\%, \quad (4.4)$$

де $b_n = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_{сер}}$; $\Delta m_{сер} = \frac{\sum_{n=1}^n \Delta m_n}{n}$; Δm_n - приріст маси металу n -ї катодної секції; n

– кількість катодних секцій; коефіцієнт $A = 6,37$ (для десятисекційного катода), $5,715$ (для дев'ятисекційного катода) і $3,185$ (для п'ятисекційного катода).

Аноди мідні марок АМФ або М0.

Аноди нікелеві, цинкові.

Катоди у вигляді пластинок зі сталі (Ст45 або 08кп) або міді.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

Сульфат міді марок ч.д.а або х.ч.; нітрат міді марок ч.д.а або х.ч.; фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; сульфат та хлорид нікелю марок х.ч. або ч.д.а.; борна кислота марки х.ч. або ч.д.а.; розчини нітратної кислоти

10 мас.%...50 мас.%, розчини сульфатної кислоти 10 мас.%...50 мас.%.; електроліти міднення: сульфатний та пірофосфатний; електроліти нікелювання: сульфатний та сульфаматний без ПАР та з додаванням ПАР, папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (P100).

4.2.2 Алгоритм виконання роботи

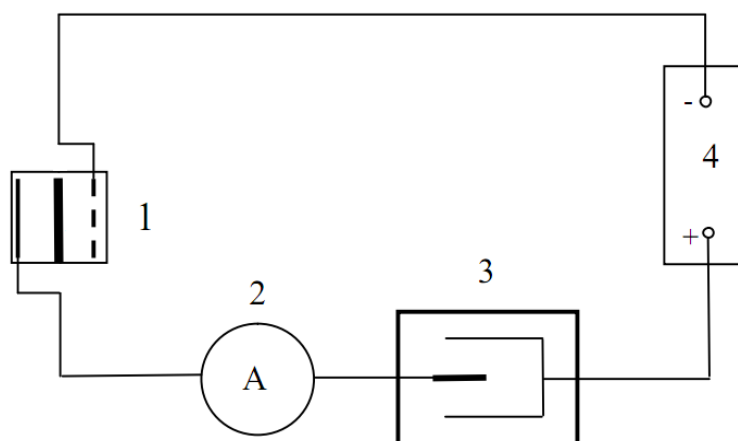
Підготовка поверхні катодів

Перед експериментом робочі поверхні катодних пластин знежирюють порошком бікарбонату натрію, ретельно промивають водопровідною, а потім дистильованою водою, висушують і зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г.

Складання установки

Електрична схема для осадження металів включає електролізер з досліджуванним електролітом та електродами, джерело постійного струму, амперметр та мідний кулонометр.

Для виконання роботи необхідно зібрати електричну схему (рис.4.4) [9].



1- комірка Молера, 2 - амперметр, 3 – мідний кулонометр, 4 – джерело постійного струму.

Рис.4.4. Електрична схема для визначення розсіювальної здатності

При використанні стабілізованого джерела струму (позиція 4, рис.4.4) застосовувати кулонометр (позиція 3) не обов'язково.

Підготовлені катодні пластини закріплюють у катодному блоці комірки. Необхідно стежити за рівномірністю притискання пластин до контактів катодного блоку і щоб пластини не контактували одна з одною по довжині в електроліті. Для одержання якісного покриття на всіх пластинах середню густину струму слід підбирати, виходячи з того, що дійсне значення густини струму на найближчих до щілини пластинах значно вище середнього. Блок із закріпленими на ньому катодними пластинами розміщують у спеціальні пази комірки. В комірку встановлюють попередньо підготовлений анод, заливають електроліт до рівня 50 мм від дна комірки і вмикають струм. Силу струму (А) на комірці розраховують за формулою:

$$I = i_k \cdot S, \quad (4.5)$$

де i_k – середня густина струму (А/дм²), S – сумарна поверхня всіх пластин розбірного катода, на яку осаджується метал (дм²).

Тривалість електролізу визначають, виходячи з необхідності одержання середньої товщини покриття.

Товщина покриття (коли задається тривалість електролізу) розраховується за формулою:

$$\delta = \frac{k_e \cdot i_k \cdot Vc \cdot \tau}{\rho \cdot 60} \cdot 10^2, \quad (4.6)$$

де τ – тривалість електролізу, хв.;

δ – товщина шару осаду, мкм;

ρ – густина осаджуваного металу, г/см³;

k_e – електрохімічний еквівалент осаджуваного металу, г/А год;

i_k – катодна густина струму, А/дм².

Вихід металу за струмом (Vc) розраховується за формулами:

$$Vc = \frac{m}{I \cdot \tau \cdot k_e}, \quad (4.7)$$

$$Vc = \frac{m \cdot k_{eCu}}{m_{Cu} \cdot k_e}, \quad (4.8)$$

де m , m_{Cu} – маса металу, яка виділяється на катоді в комірці Молера та маса міді, яка виділяється в кулонометрі відповідно, г; I – сила струму, А; k_e , k_{eCu} – електрохімічні еквіваленти металу, який осаджується в комірці Молера, та електрохімічний еквівалент міді відповідно, г/А·год.

При визначенні виходу металу за струмом тривалість електролізу потрібно підібрати таким чином, щоб маса осаджуваного металу була не меншою, ніж 0,05 г. Зважувати зразки з покриттям та без нього необхідно на аналітичних терезах із точністю до 10^{-4} г. Значення електрохімічних еквівалентів та густини металів наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Електрохімічні еквіваленти та густини металів, які використовуються в лабораторній роботі

Метал	Окисно-відновна система	Електрохімічний еквівалент, г/А·год	Густина металу, г/см ³
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	1,186	8,96
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	2,372	
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	1,095	8,90
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	2,214	7,30
	$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$	1,107	
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	3,870	11,34
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	1,220	7,13

Після закінчення електролізу вимикають струм, виймають пластини з катодного блоку, промивають водопровідною та дистильованою водою, висушують і зважують. Для кожної катодної пластини визначають приріст маси.

Розсіювальну здатність розраховують за формулою (4.4). Одержані й розраховані дані записують до таблиці 4.2.

Розсіювальна здатність електролітів може бути визначена за приростом маси катода чи за товщиною осаду на катоді. В даній роботі РЗ електролітів визначають за приростом маси пластин (секцій) катода.

Дослідження проводять в електролітах міднення, цинкування, нікелювання та ін. В роботі виконуються завдання за вказівкою викладача.

Таблиця 4.2. Експериментальні дані для визначення РЗ електролітів

Номер катодної пластини	Густина струму, i_k , А/дм ²	Поверхня катода, яка покривається, S, дм ²	Сила струму в комірі, I, А	Маса пластини, г		$\Delta m_n = m_2 - m_1$	$\Delta t_{сер}$	b_n	$b_n - I$	РЗ, %
				до електролізу, m_1	після електролізу, m_2					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

4.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, проведення розрахунків і оформлення результатів

Завдання 1. Визначити вплив складу електроліту на його розсіювальну здатність

Дослідження проводять при кімнатній температурі в електролітах, які містять:

- 1) 125 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 2) 125 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 70 г/л H_2SO_4 .

Густина струму та товщину осаду міді визначає викладач.

Визначають розсіювальну здатність вказаних електролітів, порівнюють її значення та якість осадів міді на відповідних пластинках катодів. На основі одержаних даних формулюють відповідні висновки.

Завдання 2. Дослідити розсіювальну здатність простого і комплексного електролітів для осадження міді. Дослідження проводять при кімнатній температурі в електролітах, які містять:

- 1) 125 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 70 г/л H_2SO_4 ;
- 2) 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 60 г/л етилендіаміну (70%) + 60 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Густина струму та товщину осаду міді визначає викладач.

Визначають розсіювальну здатність вказаних електролітів, порівнюють її значення та якість осадів міді на відповідних пластинках катодів. На основі одержаних даних формулюють відповідні висновки.

Завдання 3. Визначити вплив ПАР на розсіювальну здатність сульфатного електроліту для осадження нікелю. Дослідження проводять в електролітах, склад яких наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Склад електролітів нікелювання

Компоненти	Склад електролітів, г/л	
	без ПАР	з ПАР
NiSO ₄ ·7H ₂ O	240	240
H ₃ BO ₃	30	30
NaCl	10	10
Лаурилсульфат натрію	-	0,3
Сахарин	-	1,5

Електроліз проводять при кімнатній температурі, густинах струму $i=0,5...2,0$ А/дм². Товщина нікелевого покриття 5 мкм...7 мкм (вказує викладач).

Визначають розсіювальну здатність вказаних електролітів, порівнюють її значення та якість осадів нікелю на відповідних пластинках катодів. На основі одержаних даних формулюють відповідні висновки.

Завдання 4. Визначити залежність розсіювальної здатності електроліту від густини струму. Дослідження проводять в електроліті, який містить 200 г/л CuSO₄·5H₂O + 70 г/л H₂SO₄; при кімнатній температурі і густинах струму 0,5...1,5 А/дм².

Товщина мідного покриття становить 5 мкм...10 мкм (вказує викладач).

Визначають розсіювальну здатність вказаного сульфатного електроліту при різних густинах струму, порівнюють її значення та якість осадів міді на відповідних пластинках катодів. На основі одержаних даних формулюють відповідні висновки.

4.4. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Які фактори впливають на рівномірність розподілу металу по поверхні катода?
2. Що розуміють під первинним та вторинним розподілом струму?
3. Що називають розсіювальною здатністю електроліту?
4. Як впливає залежність виходу металу за струмом від густини струму на розподіл металу по поверхні катода?
5. Як електропровідність електроліту впливає на його розсіювальну здатність?
6. Чому звичайний реверсивний та імпульсний реверсивний режими струму покращують рівномірність осаджуваного металу?
7. Яким чином можна покращити розподіл металу на поверхні катода?
8. Опишіть будову щілинної комірки для визначення розсіювальної здатності електроліту?
9. Які переваги має щілинна комірка в порівнянні з іншими, наприклад, з комірками Філда чи Херінга-Блюма?
10. Яка підготовка поверхні секцій катода проводиться перед дослідом?
11. Як розраховують розсіювальну здатність електроліту за одержаними в досліді даними?

Лабораторна робота №5

КОНТАКТНИЙ ОБМІН МЕТАЛІВ

Мета роботи – ознайомитися з методами визначення швидкості контактної обміну металів (КО), механізмом і кінетикою реакцій КО і способами уповільнення цього процесу в гальванотехніці. Дослідити можливість використання КО для очищення стічних вод від домішок металів.

5.1. Теоретичні відомості

Контактний обмін (цементация) являє собою реакцію витиснення металу з розчину чи розплаву його сполуки іншим, більш електронегативним металом:



де M_1 – метал, що розчиняється у процесі КО, M_2 – більш електропозитивний метал, що осаджується в процесі КО, z_1, z_2 - величини заряду іонів (ступені окиснення) металів M_1, M_2 . Величини z_1, z_2 у даному випадку співпадають з кількістю електронів в реакціях окиснення M_1 і відновлення $M_2^{z_2+}$ відповідно [3, 10, 11].

Контактний обмін широко розповсюджений в гідрометалургії, в аналітичній хімії, а також при очищенні стічних вод від домішок кольорових та важких металів, де для позначення процесу контактної обміну частіше використовується термін “цементация”.

Методом контактної обміну наносять розділювальні шари в гальванопластиці та поліграфії, тонкі металеві покриття в гальванотехніці. КО використовують для оцінки поруватості покриттів, для травлення поверхні. У деяких випадках КО є небажаним процесом: він може прискорити корозію металів, погіршити зчеплення електrolітичних покриттів з основою.

Якщо в гальванотехніці основною метою управління процесами КО є одержання щільних високоякісних покриттів, то при вилученні металів з розчинів методом цементации до морфології та якості контактних осадів не

ставиться суворих вимог. Основною метою цементації є прискорення процесу та зменшення до мінімуму концентрації металу – домішки.

Основні і побічні реакції контактного обміну

Імовірність перебігу контактного обміну тим більша, чим вища різниця рівноважних потенціалів металів M_1 і M_2 у даному середовищі (ΔE_p). Але термодинамічна можливість ще не визначає кінетики процесу. Слід враховувати, що реакція (5.1) є електрохімічною і являє собою суму двох часткових (парціальних) суміщених реакцій – анодного розчинення M_1 :



і катодного осадження M_2 :



Обидві часткові реакції проходять ряд послідовних стадій: транспортування учасників реакції, перенесення заряду, кристалізація чи декристалізація; можливі і хімічні стадії. Будь-яка із стадій може виявитися сповільненою, тобто визначати швидкість всього процесу. Часто, особливо при малих концентраціях іонів осаджуваного металу, швидкість процесу КО лімітується транспортуванням цих іонів. Тоді величина різниці ΔE_p не впливає на швидкість процесу. В деяких випадках КО не перебігає внаслідок пасивації металу M_1 навіть при високому значенні ΔE_p .

Істотний вплив на швидкість КО виявляє характер контактного осаду. Пухкий високопоруватий осад звичайно не гальмує КО, навіть може прискорити його через зростання площі реакційної поверхні. Щільний малопоруватий осад може сповільнити процес КО через утруднене відведення продуктів розчинення M_1 крізь пори осаду.

У реальних умовах КО часто супроводжується побічними реакціями, наприклад, відновленням розчиненого атмосферного кисню, іонів гідрогену та інших компонентів електроліту, наприклад, окисників, іонів металів зі змінною валентністю. Кінетичні параметри всіх парціальних реакцій можуть впливати

на швидкість КО. Характер зміни швидкості КО і залежність її від вихідних параметрів процесу в часі дає відомості про механізм процесу, природу сповільненої стадії, порядок реакції.

У ході вилучення металу M_2 з розчину методом цементації концентрація його іонів знижується, а іонів $M_1^{z_1+}$ – збільшується. У відповідності з цим рівноважні потенціали реагуючих металів зближуються. Теоретично реакція КО припиниться в той момент, коли рівноважні потенціали металів M_1 і M_2 зрівняються ($\Delta E_p = 0$):

$$E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2, \quad (5.4)$$

де a_1 , a_2 , E_1^0 , E_2^0 , - активності катіонів та стандартні потенціали металів M_1 та M_2 відповідно.

Практично ця рівність звичайно не досягається через те, що по мірі виснаження розчину по іонах металу M_2 зростає частка побічних процесів і врешті замість КО відбувається лише відновлення розчиненого кисню, іонів гідрогену та інших компонентів розчину. В цьому полягає проблема очищення розчинів від металів методом цементації [9].

Методи дослідження КО

Для визначення швидкості КО існують різні методи: *масометричний*, побудований на вимірюванні маси металів, що прореагували, *аналітичний*, який оцінює швидкість цементації за зміною концентрації учасників реакції в розчині, *електрохімічні* методи. Серед електрохімічних методів слід відзначити використання обертового дискового електрода з кільцем, вимірювання струму при замиканні гальванопари, виготовленої із металів M_1 і M_2 , метод поляризаційних діаграм.

Масометричний метод передбачає три зважування зразка з металу M_1 : до досліду (m_1), після контакту з досліджуваним розчином, який містить іони металу M_2 (m_2), і після зняття контактного осаду (m_3). Зменшення маси ($m_1 - m_3$) характеризує кількість розчиненого металу M_1 , а різниця ($m_2 - m_3$) – кількість

металу M_2 , що виділився у вигляді осаду. За зміною цих величин у часі (τ) можна робити висновок про швидкість часткових реакцій КО розчинення M_1 та осадження M_2 . Так, для реакції контактного обміну пари залізо – мідь можна записати:

$$m_1 - m_3 = m_{Fe}, \quad (5.5)$$

$$m_2 - m_3 = m_{Cu}, \quad (5.6)$$

$$v_{\tau Fe} = \frac{dm_{Fe}}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}, \quad (5.7)$$

$$v_{\tau Cu} = \frac{dm_{Cu}}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}, \quad (5.8)$$

де $v_{\tau Fe}$, $v_{\tau Cu}$ – поточні миттєві значення швидкостей розчинення заліза та осадження міді на момент часу τ , S – геометрична площа металу M_1 (залізного зразку), зануреного в електроліт.

Середня швидкість реакцій за час дослідів τ дорівнює:

$$v_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{\tau \cdot S}, \quad (5.9)$$

$$v_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{\tau \cdot S}. \quad (5.10)$$

Враховуючи електрохімічну природу контактної реакції, масові показники швидкості процесів можна виразити в одиницях густин струму:

$$i_{Fe} = \frac{v_{Fe}}{k_{eFe}} = \frac{m_{Fe}}{\tau \cdot S \cdot k_{eFe}}, \quad (5.11)$$

$$i_{Cu} = \frac{v_{Cu}}{k_{eCu}} = \frac{m_{Cu}}{\tau \cdot S \cdot k_{eCu}}, \quad (5.12)$$

де k_{eFe} , k_{eCu} – електрохімічні еквіваленти заліза та міді відповідно.

Якщо при контактному обміні немає побічних реакцій, то струмові показники швидкостей часткових реакцій рівні між собою і відповідають швидкості КО:

$$i_{Fe} = i_{Cu} = i_{ко}. \quad (5.13)$$

Аналитичні методи визначення швидкості КО використовують при дослідженні процесів вилучення металів із розчинів (цементациї), коли концентрація їх значно змінюється в часі. У ході процесу цементациї вимірюють

концентрацію іонів $M_2^{z_2+}$ або (та) $M_1^{z_1+}$ через визначені проміжки часу. Аналіз проводять будь-якими методами: об'ємним, потенціометричним, фотоколориметричним, спектрофотометричним, полярографічним, атомно-адсорбційним чи іншими в залежності від необхідної точності вимірювань. Зміна в часі концентрації реагуючої речовини (M_1 або M_2) пов'язана із швидкістю цементації рівнянням:

$$v_\tau = \frac{dC}{d\tau} \cdot \frac{V}{S}, \quad (5.14)$$

де v_τ – масовий показник швидкості КО, V – об'єм розчину.

При необхідності масовий показник швидкості можна перерахувати на струмовий, використовуючи електрохімічний еквівалент реагуючого металу.

Найчастіше для розрахунку швидкості КО розчин аналізують на вміст осаджуваного металу M_2 і відповідно з цим використовують величину K для того ж металу.

Оскільки КО є реакцією першого порядку, то його кінетика описується рівнянням:

$$\frac{dC_\tau}{d\tau} = kC_\tau, \quad (5.15)$$

де C_τ – поточні значення концентрації іонів металу M_2 , які відновлюються, на момент часу τ , k – константа швидкості реакції.

Рішення рівняння (5.15) для початкової концентрації іонів C_0 ($C_\tau = C_0$ при $\tau=0$) показує, що $\ln C_\tau$ лінійно зменшується в часі:

$$\ln C_\tau = \ln C_0 - k\tau. \quad (5.16)$$

У випадку дифузійного контролю КО за іонами $M_2^{z_2+}$

$$k = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{S}{V}, \quad (5.17)$$

де D – коефіцієнт дифузії іонів $M_2^{z_2+}$, δ – товщина дифузійного шару. Відношення геометричної площі металу, що занурений в електроліт, до об'єму електроліту (S/V) називають ступенем завантаження металу-цементатора.

Для прискорення видалення металу з розчину доцільно збільшити площу, на якій проходить відновлення іонів металу M_2 , зменшити товщину дифузійного шару за допомогою перемішування, руху електродів тощо.

Коли КО в значній мірі лімітується стадією розряду-іонізації, то константа k залежить від потенціалу електрода і може змінюватися у відповідності з його зміною в часі по мірі утворення осаду. Тоді лінійність залежності (5.16) порушується. Відхилення від лінійності може бути викликано також зміною в часі реальної реагуючої площі поверхні в результаті утворення пухкого осаду металу M_2 , а також зміною природи сповільненої стадії.

В умовах, коли контролюючою стадією є дифузія іонів металу M_1 , що розчиняється через пори осаду, виявляється справедливим рівняння:

$$C_\tau = C_0 - B\sqrt{\tau}, \quad (5.18)$$

де B – коефіцієнт, який залежить від константи швидкості реакції КО, коефіцієнту дифузії металу M_1 , поруватості та товщини осаду. Прискоренню процесу сприяє в цьому випадку збільшення поруватості осаду, оновлення поверхні електрода, тобто періодичне видалення осаду M_2 .

Отже, побудова кривих зміни в часі концентрації осаджуваних іонів дає інформацію про природу лімітуючої стадії КО.

Серед *електрохімічних методів* дослідження КО розповсюдження одержав метод поляризаційних діаграм, запропонований Л.І.Антроповим, який базується на уявленнях про КО як про частковий випадок електрохімічної корозії металів. Дійсно, зважаючи на електрохімічну природу процесу КО, його можна назвати корозією з металевою деполяризацією (по аналогії з водневою, кисневою деполяризацією). Тобто, КО являє собою процес корозії металу M_1 , в якому роль деполяризатора належить іонам $M_2^{Z_2+}$. Особливості такого типу корозії полягають у зміні в часі природи поверхні електрода по мірі формування на поверхні M_1 осаду M_2 і утворенні короткозамкнених гальванопар M_1 / M_2 . Суміщені анодна (5.2) і катодна (5.3) реакції корозійного процесу просторово розділені: осадження M_2 відбувається не на всій площі

зразка, а на деякій його частині s_k . Цю частину можна назвати ступенем заповнення поверхні M_1 осадам M_2 (аналогічно θ – ступеню заповнення поверхні кородуючого металу адсорбатом). Анодна реакція розчинення M_1 відбувається крізь пори осаду M_2 на вільній частці площі M_1 (s_a). Частина площі, яка припадає на анодні ділянки, являє собою поруватість осаду:

$$s_a = 1 - s_k. \quad (5.19)$$

Теоретично по мірі розповсюдження осаду M_2 по поверхні M_1 величина s_k може зростати від 0 до 1, а s_a – відповідно зменшуватися від 1 до 0. У реальних умовах повне заповнення поверхні M_1 осадам M_2 не досягається, тому що сама природа КО передбачає контакт металу M_1 з електролітом, тобто деяку поруватість осаду.

Сума $s_k + s_a$ залишається постійною і дорівнює одиниці, якщо контактний осад тонкий і гладенький, як це буває в гальванотехніці при зануренні деталей в електроліт перед електроосадженням покриттів:

$$s_k + s_a = 1. \quad (5.20)$$

У випадку, коли формується пухкий чи порошкоподібний контактний осад з розвиненою поверхнею та (або) утворюються корозійні виразки, реальна площа реагуючої поверхні перебільшує геометричну поверхню зразка і тоді

$$s_k + s_a > 1. \quad (5.21)$$

Враховуючи просторовий розподіл суміщених часткових реакцій КО, необхідно відмежовувати їх дійсні швидкості, тобто катодні та анодні густини струмів (i_k, i_a) на катодних і анодних ділянках, від густин струму, розрахованих на одиницю геометричної поверхні металу-цементатора. Останні величини, як це характерно для корозійних процесів, є рівними між собою у відсутності побічних реакцій і дорівнюють швидкості КО: $i_{M1} = i_{M2}$. Так, для пари залізо – мідь можна записати рівняння:

$$i_{\tau Fe} = i_a \cdot s_a, \quad (5.22)$$

$$i_{\tau Cu} = i_k \cdot s_k, \quad (5.23)$$

$$i_{\tau KO} = i_k \cdot s_k = i_a \cdot s_a, \quad (5.24)$$

де i_{Fe} , i_{Cu} , $i_{\text{т ко}}$ – густини струму КО, розчинення заліза, осадження міді, розраховані на одиницю геометричної поверхні залізного зразка. З рівняння (5.24) виходить, що співвідношення дійсних швидкостей суміщених реакцій зворотно пропорційно часці площі, на яких вони перебігають:

$$i_a / i_k = s_k / s_a. \quad (5.25)$$

Фізичний зміст рівняння (5.25) можна пов'язати з роботою утворених в процесі КО короткозамкнених гальванопар M_1/M_2 , де M_1 являє собою анод, а M_2 – катод. Зростання площі катода гальванопари приводить до зміщення в позитивну сторону компромісного потенціалу КО ($E_{\text{ко}}$), як це реально і відбувається в початковий період контактного обміну (рис.5.1) по мірі заповнення поверхні металу M_1 більш електропозитивним металом M_2 . Зміщення $E_{\text{ко}}$ в позитивну сторону обумовлює прискорення в часі анодної та сповільнення катодної часткових реакцій (рис.5.2).

Розв'язання системи рівнянь (5.20), (5.24) дозволяє одержати формули для розрахунку $i_{\text{т ко}}$, s_k , s_a :

$$i_{\text{т ко}} = i_k \cdot i_a / (i_k + i_a), \quad (5.26)$$

$$s_k = i_a / (i_k + i_a), \quad (5.27)$$

$$s_a = i_k / (i_k + i_a). \quad (5.28)$$

Величини i_k та i_a визначають за парціальними поляризаційними кривими суміщених реакцій КО (Рис.5.2), вибираючи їх значення на кривих при одному й тому ж реально виміряному компромісному потенціалі $E_{\text{ко}}$, який в силу екіпотенціальності поверхні дорівнює потенціалу і катодних (E_k), і анодних (E_a) ділянок:

$$E_{\text{ко}} = E_k = E_a. \quad (5.29)$$

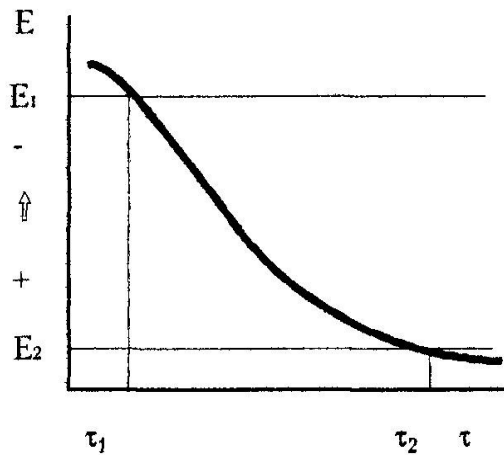


Рис.5.1. Зміна в часі компромісного потенціалу контактної обміну

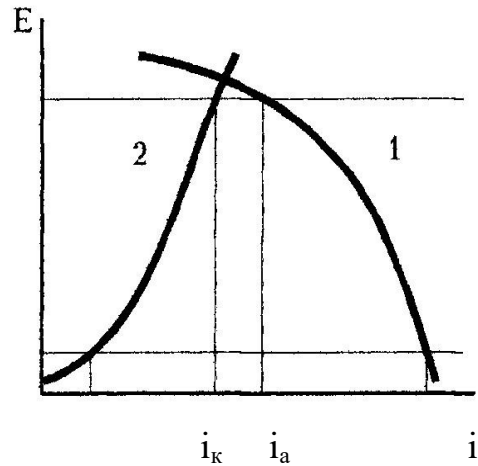


Рис.5.2. Анодна крива розчинення M_1 (1) і катодна крива осадження M_2 (2)

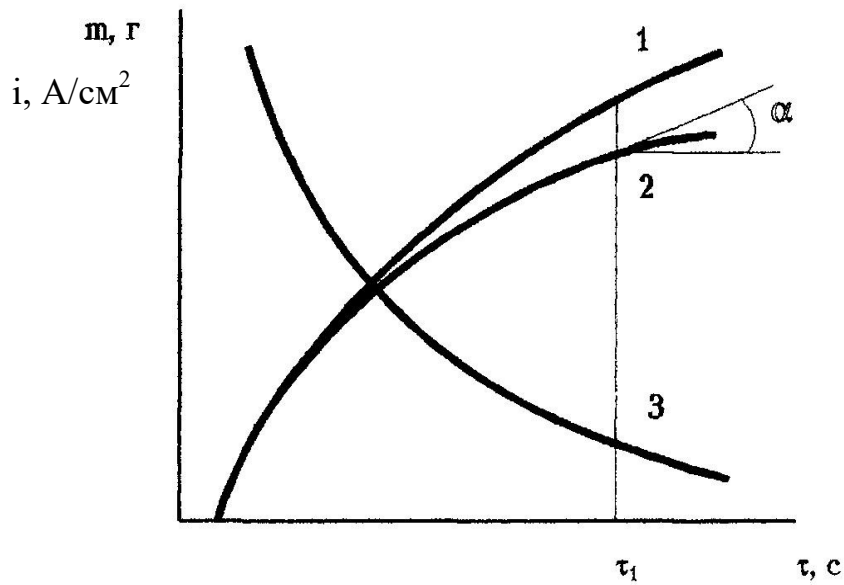


Рис.5.3. Зміна в часі маси заліза (1), міді (2) і густини струму контактної обміну (3)

Аналіз взаємного розташування і форми часткових поляризаційних кривих та зіставлення їх з величиною компромісного потенціалу дає інформацію про природу сповільненої стадії процесу.

Якщо процес контактного обміну супроводжується побічними реакціями, то величини i_k та i_a є сумою, відповідно, катодних або анодних реакцій.

Використання поляризаційних діаграм для кількісного визначення швидкості КО зручно в умовах постійного складу розчину, коли поляризаційні характеристики залишаються незмінними в часі. Це справедливо у випадку короткочасних процесів КО або в разі періодичного коректування розчинів, наприклад, в гальванотехніці.

В гідрометалургії при вилученні домішок металів із розчинів, в аналітичній хімії при масометричному методі аналізу розчину, в процесах очищення стічних вод концентрація осаджуваного металу зменшується в ході цементації, що і є основною метою цих процесів. В цих випадках кожному моменту часу буде відповідати своя пара поляризаційних кривих, характерна для складу розчину на цей момент [9].

Способи пригнічення КО в гальванотехніці

В умовах гальванотехніки ставлять за мету не виділити метал M_2 та прискорити КО, а регулювати швидкість так, щоб отримати високоякісні контактні чи електрохімічні покриття. Для покращення зчеплення електрохімічного покриття з основою необхідно сповільнити чи повністю виключити КО. Існують такі методи гальмування КО при електроосадженні катодних покриттів:

- переведення іонів металу-покриття в комплексні сполуки для зміщення потенціалу осадження в негативну сторону;
- попереднє нанесення на M_1 шару металу M_3 , який має рівноважний потенціал E_{p3} , проміжний поміж E_{p1} і E_{p2} ; $E_{p2} > E_{p3} > E_{p1}$;
- введення в електроліт ПАР, які гальмують суміщені парціальні реакції КО;
- попередня адсорбція інгібіторів у розчинах для травлення M_1 ;

- попереднє контактне чи електрохімічне нанесення підшару металу-покриття M_2 з розбавлених електролітів, де швидкість КО мала;
- попередня пасивація, анодування чи фосфатування M_1 ;
- завантаження деталей під струмом чи «поштовх» струму для здійснення катодного захисту M_1 від розчинення;
- пасивація M_1 в процесі електроосадження на нього M_2 , тобто анодний захист M_1 .

При високій різниці рівноважних потенціалів металів основи і покриття найчастіше застосовують сполучення двох чи декількох методів.

5.2. Методика виконання роботи

5.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметр марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерело струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Потенціостат марки П5848 або П5827М.

pH-метр.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 200...250 мл.

Аноди мідні марок АМФ або М0.

Катоди у вигляді пластин зі сталі (Ст45 або 08кп) або міді.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

Сульфат міді марок ч.д.а або х.ч.; нітрат міді марок ч.д.а або х.ч.; фосфат, пірофосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; розчини нітратної кислоти 10...50 мас.%, розчини сульфатної кислоти 10...50 мас.%; електроліти міднення: сульфатний, нітратний та пірофосфатний, папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (P100).

5.2.2. Алгоритм виконання роботи

Об'єктом вивчення є процес контактного обміну пари залізо-мідь у сульфатних і нітратних електролітах міднення, а також в розчинах, які імітують промивні води у ваннах уловлювання після операції міднення (табл.5.1).

КО описується реакцією:



Зразки виготовляють із заліза або сталі марки 08кп (99,7% Fe). Попередня підготовка зразків перед дослідом полягає у виконанні таких операцій:

- 1) знежирення порошком бікарбонату натрію;
- 2) промивання проточною водогінною водою з механічним видаленням забруднень полімерною щіткою;
- 3) активація в 20% HNO_3 протягом 10...30 секунд;
- 4) промивання проточною водогінною (шлам знімають щіткою під струменем води), потім дистильованою водою;
- 5) висушування фільтрувальним папером (стежити, щоб на зразку не залишалися волокна від паперу);
- б) зважування зразків.

Зважування зразків проводять на аналітичних терезах з точністю до четвертого знаку. Підготовка залізних зразків однакова при дослідженні КО масометричним методом, при поляризаційних вимірах, при нанесенні мідних

електролітичних покриттів, при вилученні міді з розчину з метою його очищення.

Таблиця 5.1. Склад електролітів для вивчення процесу контактного обміну металів

Компоненти	Концентрації компонентів, г/л								
	Сульфатні електроліти			Нітратні електроліти				Стічні води	Розчин для видалення мідного покриття
	Міднення		Фоновий	Міднення		Фоновий			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CuSO ₄ · 5H ₂ O	200	200						8	
H ₂ SO ₄	50	50	50					0,5	
Na ₂ SO ₄			114						
Диметилполтіокарбамід (ДМТК)		0,4							
Децилпіридиній хлорид (ДПХ)		0,01							
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O				120	120				
HNO ₃				до рН2	до рН2	до рН2	до рН2		
NaCl				0,05	0,05	0,05	0,05		
KBrO ₃					1,0	1,0			
Барвник бромфеноловий червоний (БФЧ)				0,01	0,01	0,01	0,01		
NaNO ₃						84,4	84,4		
(NH ₄) ₂ SO ₄									120
CrO ₃									280

Після досліду проводять повторне зважування зразка з осадом міді. Потім осад міді знімають хімічним способом в електроліті №9 (табл.5.1), в якому іони CrO₄²⁻ забезпечують розчинення міді, але запобігають розчиненню заліза внаслідок його пасивації. За результатами масометричних вимірювань розраховують швидкість часткових реакцій контактної обміну за допомогою рівнянь (5.5, 5.6, 5.9 – 5.12).

Для вивчення часткових реакцій КО визначають компромісний потенціал КО і знімають поляризаційні криві: катодні криві осадження міді й анодні криві розчинення заліза. Причому катодні криві знімають у досліджуваних

електролітах міднення, а анодні - у фонових розчинах (табл.5.1), які не містять іонів міді, для виключення накладання КО на часткову анодну реакцію.

Для вивчення способів сповільнення КО і впливу КО на якість гальванічних покриттів проводять електроосадження міді в прямокутній комірці з оргскла об'ємом 200 мл, використовуючи мідні аноди марки М0 чи АМФ. В електролізер завішують два аноди і посередині один катод зі сталі чи міді. Попередня обробка мідних зразків така ж, як залізних, але тривалість активації в розчині HNO_3 складає 30 – 60 секунд. Тривалість електролізу для нанесення покриття заданої товщини (δ) розраховують за формулою:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho}{k_e \cdot i \cdot V_c}, \quad (5.31)$$

де ρ – густина металу, k_e – електрохімічний еквівалент металу, V_c – вихід металу за струмом, i – катодна густина струму.

Процес контактного обміну пари залізо – мідь перебігає не тільки у відсутності зовнішнього струму, а й у процесах електроосадження міді на сталь, що спричиняє погіршення якості покриття і зчеплення його з основою. У гальванічному процесі осадження міді відбувається як за рахунок катодного струму від зовнішнього джерела живлення (i), так і за рахунок розчинення заліза. Швидкість КО ототожнюється зі швидкістю розчинення заліза, а швидкість осадження міді в $i_{\text{Cu ex}}$ у цьому випадку складається з двох доданків:

$$i_{\text{Cu ex}} = i + i_{\text{ко}}. \quad (5.32)$$

5.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, проведення розрахунків і оформлення результатів

Завдання 1. Визначити швидкість контактного обміну пари залізо-мідь у сульфатному електроліті міднення. Масометричний метод. Зразки із заліза являють собою пластини розміром 1,5см×4см з отворами для підвішування на скляних гачках. Досліди проводять у стакані, обладнаному кришкою із скляними гачками, в який наливають 100 мл розчину №1 (табл.5.1).

Залізний зразок піддають попередній обробці (знежирення, активація, промивання, сушіння - див. методичні вказівки до роботи) і зважують з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г (m_1). Потім зразок закріплюють на скляний гачок (не торкаючись пальцями поверхні зразка!) і занурюють на певний час в досліджуваний розчин (наприклад, в окремих дослідах тривалість осадження становить $\tau_1 = 5$ с, $\tau_2 = 20$ с, $\tau_3 = 1$ хв, $\tau_4 = 5$ хв, $\tau_5 = 10$ хв), після чого швидко переносять в стакан з водогінною водою, потім промивають проточною водою, висушують і знову зважують (m_2). Для видалення осадженої міді зразок з осадом міді підвішують на скляний гачок, занурюють в стакан з розчином №9 ($V = 200$ мл) і витримують до повного зникнення рожевого кольору. Потім зразок промивають, висушують і знову зважують (m_3).

Для одержання відтворюваних результатів дослід повторюють 2-3 рази для кожного значення τ . Досліди проводять при кімнатній температурі або при нагріванні електроліту міднення до 30, 40, 50 °С. Для підтримування підвищеної температури стакани з розчинами розміщують у термостаті.

Експериментальні дані заносять у таблицю 5.2.

Таблиця 5.2. Швидкість контактної обміну пари Fe – Cu

Параметри процесу	$\tau_1, \text{с}$		$\tau_2, \text{с}$		$\tau_3, \text{с}$		$\tau_4, \text{с}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
S зразка, см^2								
$T, \text{°C}$								
$m_1, \text{г}$								
$m_2, \text{г}$								
$m_3, \text{г}$								
$m_{\text{Fe}} = m_1 - m_3, \text{г}$								
$m_{\text{Cu}} = m_2 - m_3, \text{г}$								
$v_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{\tau S}, \text{г/см}^2\text{с}$								
$i_{\text{Fe}}, \text{А/см}^2$								
$v_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{\tau S}, \text{г/см}^2\text{с}$								
$i_{\text{Cu}}, \text{А/см}^2$								
$E, \text{В}$								

За даними масометричних вимірювань розраховують втрату маси заліза (m_{Fe}) та приріст маси міді (m_{Cu}). Середню швидкість контактного осадження міді чи розчинення заліза розраховують за формулою:

$$v = \frac{m}{\tau \cdot S} \text{ [г/см}^2\cdot\text{с]}. \quad (5.33)$$

Для виявлення частки побічних реакцій, наприклад, корозії заліза, масометричні показники перераховують на струмові, використовуючи електрохімічні еквіваленти металів.

Рівність величин $i_{Fe} = i_{Cu}$ свідчить про відсутність перебігу побічних реакцій. Перевищення $i_{Fe} > i_{Cu}$ вказує на наявність реакції розчинення заліза за рахунок перебігу побічних катодних реакцій. В цьому разі швидкість КО ототожнюють із швидкістю контактного осадження міді. Різниця $i_{Fe} - i_{Cu}$ дорівнює швидкості корозії заліза під дією розчину сульфатної кислоти.

Перевищення $i_{Cu} > i_{Fe}$ може бути обумовлене відновленням однозарядних іонів міді або наявністю продуктів розчинення заліза в порах осаду.

Розраховані швидкості реакцій відповідають середнім величинам за період випробування. При необхідності визначення миттєвих значень КО слід побудувати криві $(m/S) - \tau$ та графічно продиференціювати їх (рис.5.3)

$$v_{\tau} = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{S} = \text{tg} \alpha, \quad (5.34)$$

де α – кут нахилу дотичної до кривої $(m/S) - \tau$ по відношенню до вісі x . Така операція доцільна, коли залежність $(m/S - \tau)$ є криволінійною.

Електрохімічний метод. Зразки являють собою мідні і залізні прутки, запресовані у тефлон. Робочою є торцева поверхня електрода. Експеримент проводять в стандартній комірці для поляризаційних вимірювань із застосуванням потенціостата. Залізний зразок після попередньої підготовки занурюють у досліджуваний електроліт №1 і за допомогою самописця чи осцилографу записують зміну в часі компромісного потенціалу E_{KO} .

Значення заносять в таблицю 5.2 і будують криву залежності $E_{KO} - \tau$ (рис.5.1).

У тому ж електроліті знімають потенціодинамічну поляризаційну криву осадження міді на мідному електроді в електроліті міднення. Швидкість і напрямок розгортки потенціалу вибирають так, щоб відтворити зміну компромісного потенціалу КО. Потім у фоновому електроліті №3 знімають анодну криву розчинення сталі при тій же швидкості й тому ж напрямку розгортки потенціалу. Будують поляризаційні криві $E - i$ на одному графіку (рис.5.2), проводять ряд перетинів $E = \text{const}$, що відповідають значенням $E_{\text{ко}}$ у визначені моменти часу $\tau_1, \tau_2 \dots$ (рис.5.1, 5.2). Одержані значення i_k та i_a підставляють у рівняння (5.26), розраховують величини $i_{\tau \text{ ко}}$ для кожного моменту часу і будують залежність $(i_{\tau \text{ ко}} - \tau)$. Отримані дані порівнюють з результатами масометричного методу.

За рівнянням (5.28), використовуючи ті ж значення i_k та i_a , визначають поруватість контактного осаду для кожного моменту часу і будують залежність $s_a - \tau$.

За взаємним розташуванням катодної і анодної поляризаційної кривої та величини компромісного потенціалу роблять висновок про можливу сповільнену стадію КО.

Завдання 2. Вивчити вплив ПАР на швидкість КО і зчеплення мідного покриття з залізом. Масометричним методом визначають швидкість КО пари Fe – Cu за період 60 сек в електролітах №1 та №2. Порівнюють швидкості КО в електролітах №1 і №2.

В цих же електролітах проводять електролітичне осадження мідних покриттів на сталеві та мідні катоди. Попередня обробка залізних та мідних зразків виконується згідно методичних вказівок, наведених вище. Залізні зразки зважують тричі (до досліду, після нанесення покриття та після його видалення), а мідні використовують лише для того, щоб порівняти якість покриттів у відсутності та за наявності КО. Тривалість електроосадження розраховують за рівнянням (5.31), виходячи з необхідних товщин і густин катодного струму. Товщину покриттів (δ) вибирають в межах 5...10 мкм, густини струму – $i = 2 \dots 3 \text{ А/дм}^2$. Зчеплення оцінюють якісними методами: нанесенням сітки

подряпин, згинанням зразка на 180° С, нагріванням до 100° С із наступним різким охолодженням. Порівнюють зовнішній вигляд і зчеплення покриттів, одержаних при різних густинах струму в розчинах №1 і №2.

Швидкість КО, який супроводжує електроосадження міді, визначають за зменшенням маси заліза ($m_1 - m_3$). Зменшення швидкості КО в електроліті №2 у порівнянні з №1 свідчить про гальмування КО добавками ПАР. Розрахувавши $i_{ко}$ за даними масометрії при різних густинах заданого зовнішнього катодного струму (i), будують криву залежності швидкості КО від i .

За різницею ($m_2 - m_3$) розраховують величину i_{exCu} і перевіряють справедливість рівняння (5.32).

Завдання 3. Вивчити метод пригнічення КО пасивацією металу-основи. Масометричним методом визначають швидкість КО ($\tau = 60$ с) в електроліті № 4 та визначають зміну в часі компромісного потенціалу сталі (див. завдання 1, 2). У фонових розчинах №6 і №7 знімають прямий та зворотній хід потенціодинамічної анодної кривої на сталевому електроді (швидкість сканування 2 мВ/с), а в електролітах №4 і №5 – прямий хід катодної кривої на мідному електроді. Криві наносять на один графік. Зіставляючи значення компромісного потенціалу в розчині №4 з поляризаційними кривими в розчинах №4 і №7, що не містять пасиватора, оцінюють дійсні швидкості розчинення сталі і осадження міді в процесі контактного обміну.

Зіставляють значення компромісного потенціалу у розчині №5 з поляризаційними кривими в розчинах №5 і №6, що містять пасиватор $KBrO_3$, і вибирають катодну густину струму осадження міді так, щоб потенціал катода не виходив за межі пасивного стану сталі.

Проводять операцію міднення сталі і міді в електролітах №4 і №5 при вибраній густині струму. Підготовка поверхні заліза така ж, як у завданні 2. Якісним методом оцінюють зчеплення міді із залізною основою. Порівнюють одержані результати для електролітів №4 та №5.

Завдання 4. Вивчити метод очищення стічних вод від іонів міді за допомогою процесу цементації. Операцію проводять у стаканах (4 шт), в які

наливають по 50 мл розчину №8 (табл.5.1). Вихідний вміст іонів міді в даному об'ємі розчину дорівнює 100 мг. Залізні зразки являють собою пластинки з площею поверхні 12 см².

Попередню підготовку поверхні залізних зразків і завантаження їх в розчини проводять, як описано в завданні 1. Тривалість випробування для кожного стакана різна: 10 хв., 20 хв., 1 год., 3 год.

Масометричним методом визначають швидкість осадження міді, розчинення заліза і оцінюють частку побічних процесів (див. завдання 1). Електроліти, які залишилися в стаканах після досліду, аналізують на вміст іонів міді фотоколориметричним методом. Концентрацію міді в розчині розраховують також за збільшенням маси осадженої міді. Для 50 мл розчину у цьому випадку використовують формулу:

$$C_{\tau} = \frac{0,1 - m_{Cu}}{0,05}, \quad [\text{г/л}]. \quad (5.35)$$

За масометричними й аналітичними даними будують залежності ($\lg C_{\tau} - \tau$), ($C_{\tau} - \sqrt{\tau}$). Оцінюють зміну в часі швидкості основної реакції осадження міді і побічних реакцій.

Ступінь очищення розчину від іонів міді розраховують за формулою:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_{\tau}}{C_0} \cdot 100[\%], \quad (5.36)$$

де C_0 – вихідна концентрація іонів міді в розчині; C_{τ} – концентрація іонів металу в певний момент процесу цементації.

Проводять визначення компромісного потенціалу заліза в електроліті №8 і знімають катодну криву на міді. Порівнюючи ці дані, оцінюють природу сповільненої стадії цементації.

Для визначення впливу технологічних параметрів (перемішування, температури, площі металу-цементатора) на швидкість очищення розчину від іонів міді та морфологію осаду, досліди здійснюють при різних умовах:

1) без перемішування, температура кімнатна, $S=12\text{см}^2$;

- 2) інтенсивне перемішування магнітною мішалкою, температура кімнатна, $S=12\text{см}^2$;
- 3) без перемішування, температура $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ (стакан з розчином розташовують у термостаті), $S=12\text{см}^2$;
- 4) інтенсивне перемішування магнітною мішалкою, температура кімнатна, $S = 24\text{см}^2$ (у стакани завантажують одночасно по 2 зразки так, щоб вони не екранували один одного).

5.4. Контрольні запитання для допуску до виконання роботи

1. Що таке контактний обмін металів, цементація? Чим відрізняються ці процеси?
2. Чи є контактний обмін металів (цементація) процесом електрохімічним?
3. Які фактори впливають на швидкість цементації?
4. Які основні та побічні часткові реакції перебігають в процесах КО?
5. Які способи пригнічення контактного обміну металів використовують в гальванотехніці?
6. Доведіть, чи буде мати місце КО, якщо залізо занурити в розчин 1M MnSO_4 ?
7. Доведіть, чи буде мати місце КО, якщо на мідні деталі наносять срібне покриття з 1M розчину AgNO_3 .
8. Як визначити швидкість КО металів масометричним способом?
9. Опишіть методику отримання поляризаційних кривих часткових реакцій КО за допомогою потенціостатів марок П-5848 чи П-5827.
10. Як використовують метод поляризаційних діаграм для визначення швидкості контактного обміну металів?
11. Опишіть особливості використання цементації для процесів очищення стічних вод.

Лабораторна робота №6

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ТА ХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МЕТАЛІВ

Мета роботи – ознайомитися з теоретичними основами електрохімічного та хімічного полірування поверхні металів, впливом технологічних параметрів на вказаний процес; навчитись визначати область потенціалів та густин струму, де перебігає процес електрохімічного полірування (ЕХП).

6.1. Теоретичні відомості

Електрохімічне та хімічне полірування металів – процеси, які використовуються в гальванотехніці і замінюють операції механічного полірування, які відзначаються великою трудомісткістю та використанням ручної праці. При поліруванні знімається поверхневий шар металу деталі з підвищеною концентрацією напружень, прихованих дефектів та включень, які несприятливо впливають на фізико-механічні властивості металу. Електрохімічне полірування (ЕХП) може бути самостійною заключною операцією при обробці деталей або проміжною – перед нанесенням покриттів. При цьому поверхня не тільки набуває блиску, але і вирівнюється за рахунок видалення нерівностей, які перевищують 0,01 мкм. Цінність ЕХП не обмежується лише одержанням блискучої поверхні металів, воно впливає також на інші фізико-хімічні властивості металів: зменшує коефіцієнт тертя між металевими поверхнями, знижує електронну емісію, підвищує магнітну проникність деяких феромагнітних металів, збільшує стійкість проти корозії. Крім того, електрополірування широко використовують у металографії з метою виготовлення шліфів для мікроскопічного дослідження кристалічної структури металів та сплавів [2, 10, 11].

ЕХП – це процес анодного розчинення металів у спеціальних розчинах. На теперішній час немає загальноприйнятої теорії ЕХП, хоча існують різні точки зору на механізм процесу полірування. За теорією П. Жаке, при розчиненні металу в спеціальних розчинах на його поверхні утворюється в'язка нерозчинна плівка [12]. Товщина цієї плівки і опір на мікрровиступах менші, ніж

у мікрозаглибинах, а густина струму розчинення навпаки: на мікроставупах більша, ніж у мікрозаглибинах. Таким чином, у процесі електролізу поверхня металу в результаті різної швидкості розчинення мікроставупів і мікрозаглибин стає менш шорсткою та блискучою.

Н.П.Федотьев та С.Я.Гриліхес теж вважають, що поверхня металу стає блискучою в результаті різної швидкості розчинення мікроставупів і мікрозаглибин через різну товщину плівки, але вони дотримуються іншої думки щодо природи плівки. На їх погляд, на поверхні металу утворюється пасивна плівка. Поява блиску зумовлена інгібуванням процесу травлення металу при утворенні на його поверхні пасивної плівки оксидного характеру внаслідок взаємодії металу з компонентами електроліту чи його окислення при певних значеннях анодного потенціалу. Після цього процесу зменшується розсіяне відбивання світла, а дзеркальне – зростає, внаслідок чого і збільшується блиск анодно обробленої поверхні. Найбільший ступінь блиску досягається при мінімальній товщині оксидної плівки, яка, однак, повинна бути достатньою для запобігання розчинної дії електроліту. Для забезпечення цієї умови необхідна рівність та високі значення швидкостей електрохімічного формування плівки та хімічного процесу її розчинення. Тому процеси електрохімічного полірування перебігають у дуже агресивних середовищах при високих значеннях потенціалу і густини струму.

Важливим наслідком процесу полірування є згладжування та мікрорівнювання поверхні металу. Мікрорівнювання відбувається завдяки різниці градієнтів потенціалу і концентрації електроліту на виступах і западинах шорсткої поверхні. Воно являє собою результат концентрування силових ліній струму на піках профілю поверхні, що призводить до місцевого збільшення швидкості їх розчинення. Швидкість процесу залежить від геометричних та електрохімічних параметрів, а також від гідродинамічного режиму. Величина граничного струму визначається швидкістю масопереносу продуктів розчинення в напрямку від анода до розчину. При великих густинях струму на поверхні металу утворюється плівка, яка складається з продуктів

розчинення, кількість яких відповідає концентрації насичення солей металу в умовах полірування. В електролітах на основі концентрованих кислот вміст продуктів на поверхні металу набагато вищий рівноважної концентрації насичення. Швидкість розчинення металу збільшується із зменшенням товщини в'язкого шару електроліту поблизу анода.

Закономірності типового процесу ЕХП металів та вплив складу електроліту можна простежити на класичному прикладі полірування міді у розчинах фосфатної кислоти, розглянувши анодні поляризаційні криві (рис.6.1).

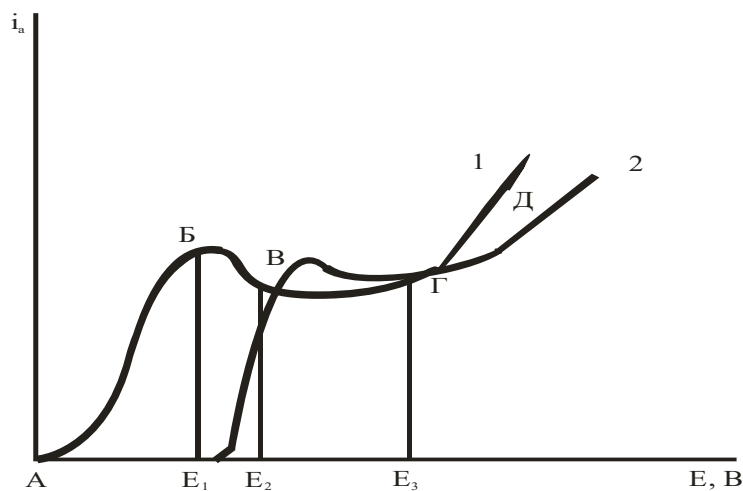


Рис.6.1. Анодні поляризаційні криві на мідному електроді у розчинах фосфатної кислоти: без домішок (1) та з домішкою CrO_3 (2)

Зсув анодного потенціалу на початку електролізу супроводжується пропорційним зростанням струму. Ділянка кривої 1 – **АБ** відповідає звичайному "активному" розчиненню анода. Поверхня зразка матова, мікронерівності, які на ній є, не зникають. Положення точки **Б** в значній мірі залежить від швидкості зсуву потенціалу на ділянці **АБ**. Невеликий зсув потенціалу від E_1 до E_2 призводить до зниження густини струму. З подальшим зміщенням потенціалу густина струму залишається практично постійною. Прианодний шар електроліту у випадку полірування міді забарвлюється в блакитний колір. Розчинення металу в області плато відбувається в дифузійному режимі: товщина цього шару збільшується з подальшим зсувом потенціалу в області ділянки **ВГ**. Поверх шару твердих продуктів реакції

знаходиться в'язкий шар розчину з високою концентрацією розчинених продуктів анодної реакції. Розчинення металу в дифузійному режимі призводить до розчинення мікровиступів і згладжування шорсткості поверхні. Наявність анодної плівки на поверхні металу стримує появу структурної неоднорідності поверхні і різницю в швидкостях розчинення різних мікроділянок. Ці два чинники і є причиною полірування металу, а ділянка кривої **ВГ** відповідає електролітичному поліруванню, яке починається при потенціалі E_2 .

Метал набуває блиску тоді, коли потенціал досягає значення, близького до E_3 . Подальший зсув потенціалу призводить до збільшення густини струму (ділянка **ГД**) і супроводжується виділенням кисню. В області **ГД** на поляризаційній кривій також відбувається полірування, але в результаті виділення кисню налипаючі газові бульбашки утруднюють рівномірне розчинення анода і на полірованій поверхні з'являються характерні дефекти (неглибокі точкові заглиблення, які нагадують пітинг). Таким чином, високоякісне полірування можливе тільки в області потенціалів, які відповідають ділянці **ВГ** поляризаційної кривої.

Додавання в розчин фосфатної кислоти хромового ангідриду змінює хід процесу – ефект полірування досягається у широкому діапазоні густин струму, однаково добре полірується не тільки мідь, але й більшість її сплавів. Останнім часом починають застосовувати електроліти, які містять домішки деяких органічних сполук, які також поліпшують якість обробки поверхні металів.

Для того, щоб з'ясувати вплив цих домішок при електрохімічному поліруванні міді, порівняємо анодні поляризаційні криві міді у розчинах фосфатної кислоти без добавок (крива 1) та з добавкою хромового ангідриду (крива 2) – див. рис.6.1. Хід цих кривих аналогічний, але присутність іонів шестивалентного хрому в розчині фосфатної кислоти призводить до підвищення густини струму на плато і зміщення стаціонарного потенціалу міді у бік позитивних значень. гальмування процесу травлення має місце при більш позитивних потенціалах і більшій густині струму, ніж у розчині фосфатної

кислоти без добавки хромового ангідриду. Очевидно, окиснювач, яким є хромат, при зсуві потенціалу в анодний бік починає брати участь у формуванні пасивуючої плівки, яка гальмує процес розчинення. За структурою і діелектричними властивостями вона відрізняється від плівки, яка сформована у фосфатному електроліті без інших компонентів. Поверхня металу, яка полірована в розчині фосфатної кислоти, має гідрофобні властивості, що полегшує відокремлення бульбашок кисню, який виділяється при електролізі. Відмінність у складі і властивостях плівок, які утворюються при анодній обробці міді у фосфатному і фосфатно-хроматному електролітах, обумовлює різну якість полірування. У першому випадку поява на металі пітингу при умовах, які відповідають ділянці ГД (рис.6.1, крива 1) пов'язана з дефектами плівки і затримкою відокремлення бульбашки кисню. У другому – блискуча поверхня без точкових заглиблень має місце у широкому діапазоні густин струму на ділянці другого підйому кривої (рис.6.1, крива 2). Причиною цього явища є зміна складу і структури оксидної плівки, підвищення її суцільності під впливом хроматів, які знаходяться в електроліті. Наведені дані вказують на те, що введення у розчин фосфатної кислоти деяких окиснювачів позитивно впливає на якість обробки поверхні металу за рахунок того, що ці сполуки беруть участь у процесі формування на ньому пасивних плівок.

Незважаючи на те, що хімічне полірування виконується без застосування зовнішнього джерела струму, воно має багато спільного з електрохімічним поліруванням. При хімічному поліруванні вплив розчину на метал поєднується з дією гальванічних пар на його поверхню, що приводить до виникнення пасивної оксидної плівки. Товщина цієї плівки менша, ніж при електрохімічному поліруванні, що, можливо, і пояснює меншу ефективність вирівнювання і збільшення блиску поверхні металу.

Керувати процесом електрополірування металів можливо, регулюючи такі параметри: склад та концентрацію розчину, температуру і швидкість перемішування розчину. Зниження температури та інтенсивності перемішування призводить до зменшення струму, який відповідає області

плато. ЕХП проводять у розчинах кисневмісних кислот, інколи в сумішах мінеральних та органічних кислот, розчинах лугів та фторвмісних розчинах. Електроліти повинні бути стабільними, працювати в широкому діапазоні густин струму і не розтравлювати поверхню деталі. ЕХП використовують для обробки деталей нескладної конфігурації (труб, стрічок, пружин) та деяких деталей, які працюють в умовах тертя чи знакозмінних навантажень. Ефективність впливу ЕХП на властивості матеріалу визначається його природою, структурними особливостями і товщиною оброблювальної деталі. На поверхні металу утворюється тонка пасивна плівка, яка підвищує його корозійну стійкість і у випадку подальшого нанесення покриття – його адгезію до основи. Процеси ЕХП перебігають при високих значеннях потенціалу електрода і густинах струму в досить агресивних середовищах.

Якість ЕХП можна визначити за допомогою різних приладів (профілометра, профілографа), які дозволяють візуально чи графічно встановити характеристики шорсткості поверхні [9].

6.2. Методика виконання роботи

6.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметр марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерело струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Потенціостат П5848 або П5827М.

рН-метр.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 200...250 мл.

Аноди (зразки) з міді або латуні.

Катоди з нержавіючої сталі 10Х18Н9Т.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; розчини фосфатної кислоти 30...90 мас.%, розчини сульфатної кислоти 10...50 мас.%; хромовий ангідрид марки ч.д.а., папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (Р100).

6.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Електрична схема для осадження металів включає електролізери з досліджуваними електролітами та електродами, джерело постійного струму, амперметр та мідний кулонометр (рис.1.1).

Для визначення потенціалів електродів необхідно зібрати вимірювальне коло, яке включає катодний вольтметр, електрод порівняння та досліджуваний електрод.

Також дослідження проводять в трьохелектродних комірках з використанням потенціостатів марок П5848 або П5827М, з метою отримання потенціодинамічних або гальваностатичних поляризаційних кривих. При цьому дослідження проводять на циліндричних електродах, запресованих в тефлон. Робочою є тільки торцева поверхня, площу якої розраховують за формулою $S=\pi \cdot R^2$, де R – радіус робочої частини зразка.

Підготовка поверхні зразків

Перед початком експерименту поверхню мідних чи латунних зразків (задається викладачем) необхідно підготувати: зачистити тонким наждаковим

папером, знежирити механічно порошком бікарбонату натрію, промити, висушити та, при необхідності, зважити на аналітичних терезах з точністю до 0,0001г.

6.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, проведення розрахунків і оформлення результатів

Завдання 1. Визначити анодну густину струму для ЕХП міді та латуні. Досліди проводять в розчинах фосфатної кислоти різної концентрації: 393 г/л (32,75%), 631 г/л (48,55%), 805 г/л (57,54%) та 1154 г/л (73,89%) та у таких же розчинах фосфатної кислоти з додаванням 100...150 г/л хромового ангідриду. Температура у всіх дослідах становить 18...25⁰С.

Досліди проводять у потенціостатичному режимі, використовуючи потенціостати марок П5848, П5827М або імпульсний потенціостат ПІ-50-01. Записуючи анодну поляризаційну криву, поступово підвищують напругу, фіксують відповідні їй значення густини струму. Поміж двома послідовними замірами необхідно витримувати певні інтервали часу, наведені в таблиці 6.1 для фосфатної кислоти (H₃PO₄) різної концентрації.

Таблиця 6.1. Концентрація H₃PO₄ та тривалість витримки в розчині зразка

Концентрація H ₃ PO ₄ , %	Густина H ₃ PO ₄ , ρ, г/см ³	Тривалість витримки між послідовними замірами, с
73,89	1,56	60
57,54	1,40	30
45,88	1,30	20
32,75	1,20	15

В розчинах фосфатної кислоти густиною 1,56 г/см³ і 1,40 г/см³ перше вимірювання проводять при напрузі 0,4 В і далі через кожні 50 мВ до настання постійного значення густини струму (горизонтальна площадка **ВГ** на рис.6.1). В розчинах фосфатної кислоти густиною 1,20 г/см³ і 1,30 г/см³ вимірювання проводять з інтервалом 100 мВ. Використовуючи дані цих вимірювань,

будують графік залежності $E = f(i_a)$ і з нього визначають густину струму та межі напруги, в яких можливе ЕХП.

Завдання 2. Електрохімічне полірування міді та латуні. ЕХП листового мідного чи латунного зразка розміром 2см×4см (зразок після підготовки поверхні перед дослідом необхідно зважити) виконують при вибраному в завданні 1 режимі (густині струму та інтервалі напруги) з відліком за секундоміром часу полірування. Кінець полірування визначають за стрибком напруги до величини 2,0...2,3 В, що співпадає з моментом повного звільнення поверхні зразка від темної плівки, яка в процесі полірування розпушується і сповзає. Зразок виймають через 1...2 хвилини після руйнування плівки, ретельно промивають у воді, висушують, зважують і оцінюють ступінь блиску. За втратою ваги визначають товщину металу, що розчинився. Досліди проводять у двох електролітах: H_3PO_4 без добавки і з добавкою хромового ангідриду.

Завдання 3. Вивчити вплив добавок різної природи на якість полірування. При виконанні завдання використовують вказані викладачем електроліти для ЕХП з таблиці 6.2.

Густина розчину електроліту повинна бути 1,55...1,65 г/см³, за необхідністю вона корегується додаванням води або більш концентрованого розчину.

Після підготовки поверхні мідні чи латунні зразки (за завданням викладача) полірують при анодних густинах струму 15...50 А/дм² протягом 3...10 хв та оцінюють вплив добавок на якість полірування зразків. Зразки зважують до та після досліду та визначають товщину розчиненого металу.

Таблиця 6.2. Електроліти для ЕХП

Назва компонента	Електроліт №1	Електроліт №2	Електроліт №3	Електроліт №4
H_3PO_4	1000...1200г/л	1000...1200г/л	1000...1200г/л	1000...1200г/л
CrO_3	100...150г/л			
Тіокарбамід		3...6г/л		
n-бутиловий спирт			80...100мл/л	
Моноетанол-амін				40...50мл/л

Завдання 4. Хімічне полірування міді та її сплавів. Розчин для хімічного полірування має наступний склад (г/л):

H_3PO_4 930...950,

HNO_3 280...290,

CH_3COOH 230...260.

Температура $T = 18...25$ °С. Після підготовки поверхні мідні чи латунні зразки зважують на аналітичних вагах і витримують в розчині для хімічного полірування протягом 1...5 хв. Тривалість витримки зразка в розчині залежить від ступеня виробітку останнього. Для визначення оптимального часу полірування необхідно зробити досліди з різним часом витримки в полірувальному розчині, хв: 1; 2; 3; 4; 5. Після досліду зразки знову зважити.

Проаналізувати одержані результати і визначити необхідну тривалість полірування для міді і латуні. Оцінити якість хімічного полірування міді і латуні у даному розчині. Визначити товщину металу, що розчинився у процесі полірування.

Процеси хімічного полірування необхідно проводити у витяжній шафі.

Оцінювання ступеню блиску проводиться за методикою якісного визначення блиску полірованих зразків. Ця методика полягає в оцінюванні різниці відбивання сітки чи малюнка на досліджуваній поверхні. Пристрій являє собою зігнутий під прямим кутом лист органічного скла за розмірами, відповідними поверхні зразків. На вертикальній поверхні приклеюють сітку чи малюнок, виконаний на ватмані: сітка – чорною тушшю, універсальний шрифт – червоною чи зеленою тушшю. Зразки розміщують на горизонтальній поверхні пристрою щільно впритул до вертикальної поверхні з малюнком.

Ступінь блиску оцінюють, сидячи за столом, на відстані 20...30 см від пристрою, на який світло падає зліва і ззаду, таким чином:

дзеркальне покриття - чіткість зображення малюнка відповідає зображенню в дзеркалі (еталон);

блискуче покриття – відображення малюнка чітке, але верхній кінець відображення дещо розмитий;

напівблискуче покриття – відображення малюнка не чітке;
 матове покриття – відображення малюнка помітне тільки на ближній частині зразка.

Одержані експериментальні дані заносять до таблиці 6.3.

Таблиця 6.3. Експериментальні дані процесів полірування

Склад електроліту	Анодна густина струму, А/дм ²	Тривалість полірування, с	Маса анода, г		Маса розчиненого металу, г/см ³	Товщина знятого шару, мкм	Якість ЕХП
			До полірування	Після полір.			

6.4. Контрольні запитання для допуску до виконання роботи

1. Наведіть способи одержання блискучої поверхні виробів та охарактеризуйте позитивні та негативні сторони кожного з них.
2. Опишіть процес анодного розчинення металів в розчинах для електрополірування.
3. Сформулюйте механізми процесів електрополірування.
4. Наведіть фактори, які впливають на процес електрополірування металів.
5. Охарактеризуйте вплив ПАР та інших домішок на процес електрополірування металів.
6. Напишіть реакцію, яка перебігає на катоді при електрополіруванні міді в розчині H_3PO_4 .
7. Опишіть способи визначення якості одержаних плівок при електрополіруванні.
8. Наведіть відмінності способів електрохімічного та хімічного полірування.
9. Яку підготовку поверхні мідних та латунних зразків здійснюють перед процесом поліруванням?
10. Опишіть методику визначення області потенціалів та густин струму, де перебігає процес ЕХП.
11. Як визначають ступень блиску одержаних при поліруванні поверхонь?

Лабораторна робота 7

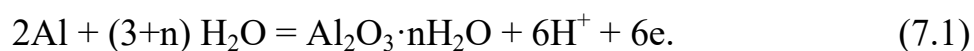
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ

Мета роботи – ознайомитися з теоретичними основами процесу формування анодної оксидної плівки на алюмінії та його сплавах; вивчити вплив методів попередньої підготовки поверхні та завершальних операцій обробки на захисні властивості сформованих оксидних плівок; дослідити вплив режимів анодування на вихід за струмом та корозійну стійкість оксидних покриттів на алюмінії.

7.1. Теоретичні відомості

Застосування алюмінію та його сплавів у багатьох випадках стало можливим завдяки тому, що були розроблені ефективні способи формування оксидних плівок з високими захисними та електроізоляційними властивостями. Поміж різних засобів оксидування алюмінію та його сплавів електрохімічний метод (анодування) є найбільш універсальним, оскільки дозволяє отримувати плівки з чітко визначеними властивостями і товщиною. Залежно від призначення анодні плівки мають товщину 0,1...300 мкм і поділяються на захисно-декоративні, захисні, тверді, електроізоляційні та підшарові, які формуються перед нанесенням на поверхню алюмінію та його сплавів металічних або лакофарбових покриттів [13 – 15].

Механізм електрохімічного анодування алюмінію та його сплавів до кінця ще не з'ясований. Найбільше визнання отримав механізм, згідно з яким на поверхні металу попередньо формується тонкий щільний шар гідратованих оксидів товщиною 0,01...0,1 мкм, який дістав назву *бар'єрного шару*. Згідно з теорією колоїдно-міцельного механізму утворена плівка складається з колоїдних паличкоподібних, різного ступеню гідратованості міцел гелю $Al_2O_3 \cdot nH_2O$:

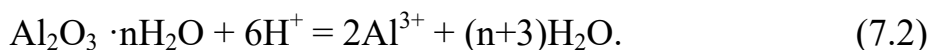


Під дією електричного струму міцели гелю орієнтуються перпендикулярно до поверхні, щільно притуляються і зростаються одна з одною. Зі збільшенням товщини гідроксидної (далі – оксидної) плівки підвищується її електричний опір. Як тільки товщина плівки досягне значення, при якому падіння напруги в плівці буде дорівнювати прикладеній напрузі, збільшення товщини плівки припиняється. Тому, для подальшого росту плівки необхідно збільшити напругу на клеммах ванни анодування. Падіння напруги в плівці супроводжується виділенням значної кількості джоулевої теплоти, що призводить до підвищення температури анодної плівки, внаслідок чого відбувається її часткова дегідратація з утворенням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Електричне поле високої напруги, яке виникає під час анодування алюмінію, призводить до міграції крізь плівку іонів як алюмінію, так і кисню. В залежності від чисел переносу іонів, оксид алюмінію може утворюватися як в об'ємі плівки, так і на межі поділу метал-оксид або оксид-електроліт.

При подальшому анодуванні алюмінію та його сплавів товщина і властивості оксидних плівок значною мірою залежать від здатності електроліту розчиняти оксид алюмінію. Якщо електроліт не розчиняє оксид, то утворюється практично непорувата плівка, яка має високий електроопір, а її товщина визначається прикладеною напругою і зазвичай має розміри не більше 1...2 мкм. Безпористі, бар'єрного типу плівки можна одержувати в розчинах борної і ряду органічних кислот, наприклад, цитратної, тартратної та ін.

У тому випадку, коли електроліт розчиняє оксид алюмінію, одночасно з процесом електрохімічного утворення оксиду алюмінію відбувається хімічне розчинення плівки в електроліті:



Дослідження показали, що оксидна плівка в цих розчинах має порувату структуру, яка складається з окремих шестигранних в основі комірок, стінки яких складаються з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а всередині комірки знаходиться аморфний

гідратований оксид алюмінію $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, який розчиняється в першу чергу в електроліті. Таке вибіркоче розчинення гідроксидів призводить до утворення поруватої структури анодної плівки на поверхні алюмінію. Анодні плівки, одержані в електролітах, які розчиняють оксиди, наприклад, в розчинах сульфатної, фосфатної, хроматної, оксалатної та інших кислот, мають звичайно двошарову будову: зовнішній шар - поруватий та внутрішній – не поруватий, бар’єрний шар. Товщина бар’єрного шару в процесі оксидування в цих розчинах залишається практично постійною (0,01 мкм...0,03 мкм). На рис. 7.1 показана схематична будова поруватої оксидної плівки, одержаної в агресивному (по відношенню до оксиду алюмінію) електроліті [14].

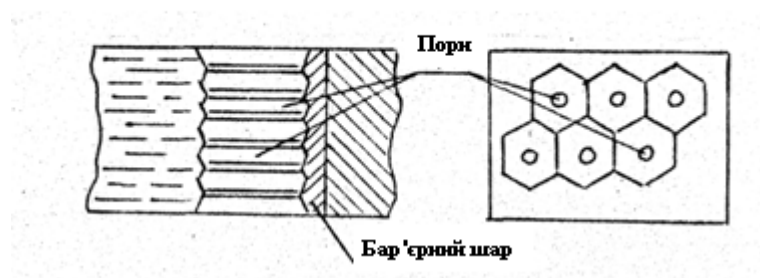


Рис. 7.1. Будова оксидного шару на алюмінії

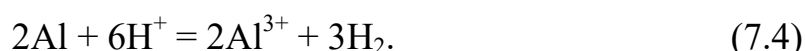
При анодуванні алюмінію в агресивних електролітах швидкість електрохімічного процесу визначається густиною струму та його напрямком, а швидкість хімічного процесу – природою електроліту і температурою. Збільшення густини струму і часу анодування сприяють росту товщини плівки, що, в свою чергу, впливає на збільшення омичного падіння напруги в плівці, а це призводить до підвищення температури і, як наслідок, до збільшення швидкості хімічного розчинення гідроксидів. Тому для одержання захисно-декоративних анодних плівок процес анодування проводять в умовах, коли швидкість утворення плівок перевищує швидкість їх хімічного розчинення.

При анодуванні алюмінію та його сплавів на поверхні металу, крім наведених вище реакцій, відбувається виділення кисню

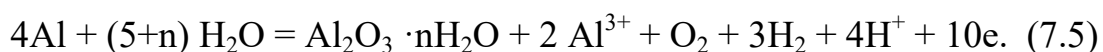


а також окислення компонентів електролітів, що призводить до зниження виходу за струмом і забруднення розчину електроліту та оксидної плівки. Вихід за струмом гідроксидів алюмінію знижується також при збільшенні товщини плівки.

При дослідженні складу анодного газу, який утворюється при анодуванні алюмінію у розчинах сульфатної кислоти, було знайдено велику кількість водню. Наявність водню в анодному газі обумовлена корозією алюмінію за реакцією:



Враховуючи вище викладене, сумарна реакція, яка описує процеси, котрі відбувається на аноді при сульфатному анодуванні, може бути записана в вигляді рівняння:



Слід зазначити, що властивості анодних плівок значною мірою залежать також від складу металу та характеру попередньої обробки поверхні металу перед анодуванням.

Для підвищення корозійної стійкості та електроізоляційних властивостей поруваті анодно-оксидні плівки підлягають додатковій обробці: наповненню в розчинах солей важких металів та ущільненню в гарячій воді, просочуванню гідрофобними сполуками. Для покращення декоративного вигляду плівки фарбують, а потім ущільнюють.

При ущільненні оксид алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, який входить до складу стінки комірки поруватого шару, при підвищенні температури піддається гідролізу та перетворюється в гідроксид алюмінію, який має більший об'єм, ніж об'єм $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Внаслідок цього пори плівок заповнюються і закриваються, перешкоджаючи проникненню агресивного корозійного середовища до поверхні металу. Процес ущільнення плівок можна покращити, якщо в воду додати солі нікелю, Cr^{3+} , Pb^{2+} та ін., а також поверхнево-активні речовини.

Для надання декоративних властивостей захисним плівкам їх піддають фарбуванню, яке здійснюється або за рахунок адсорбційної взаємодії плівки з

органічними та неорганічними сполуками, або безпосередньо при анодуванні як на постійному, так і на змінному струмові. Адсорбційне фарбування органічними барвниками провадиться зануренням анодованих деталей в розчин відповідних барвників. Фарбування неорганічними барвниками здійснюється зануренням деталей по черзі в розчини різних солей. Внаслідок взаємодії солей в порах плівки утворюється кольорова хімічна сполука. Фарбування при змінному струмі відбувається в розчинах неорганічних солей після одержання оксидних плівок на постійному струмі. Анодування алюмінію та його сплавів проводиться не тільки для створення захисних та захисно-декоративних плівок, а також і для одержання підшару перед нанесенням гальванічних покриттів. Електроосадження металів на бар'єрний шар дозволяє одержувати металічні покриття, які мають добре зчеплення з алюмінієм. Звичайно анодування поверхні алюмінію перед нанесенням металічних покриттів здійснюється в розчинах на основі фосфатної кислоти.

Технологічний процес анодування алюмінію та його сплавів складається з двох груп операцій – підготовчих та спеціальних (основних) (табл. 7.1). Підготовчі операції включають механічну підготовку поверхні (шліфування, полірування) та видалення жирових і природних оксидних плівок (знежирювання та травлення). Спеціальні операції залежно від призначення плівок передбачають процеси анодування, наповнення, фарбування, ущільнення та нанесення гальванічних металічних покриттів.

7.2. Методика виконання роботи

7.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму марок М-104, М-1104 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Вольтметри марок М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний прилад класу точності 0,2.

Джерела постійного струму марок В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Потенціостат П5848 або П5827М.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Ваги аналітичні.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 200 мл...250 мл.

Католи свинцеві або з нержавіючої сталі.

Аноди (зразки) у вигляді пластин з технічного алюмінію або сплавів АМг, АД1.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви, матеріали та розчини

Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а.; розчини нітратної кислоти 10 мас.%...50 мас.%, розчини сульфатної кислоти 10 мас.%...50 мас.%; електроліти анодування: сульфатний та фосфатний, папір наждаковий із розміром зерна 100 мкм (Р100).

6.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Процес анодування на постійному струмі реалізують в прямокутних електролізерах місткістю 0,5 л, виготовлених з оргскла. В кожному електролізері (анодування відбувається паралельно в двох електролізерах при різних режимах) за допомогою затискачів-контактів на анодній штанзі завішують по два зразки (у відповідності з завданням): полірований і неполірований чи з однаковою підготовкою поверхні. При закріпленні зразків необхідно простежити, щоб затискачі-контакти, для запобігання їх анодного розчинення, а

отже і забруднення електроліту, не стикалися з розчином електроліту. Катоди для анодування виготовляють зі свинцю чи із сталі марки 12Х18Н9Т. Електрична схема установки для анодування приведена на рис. 1.1.

Підготовка поверхні зразків

Вплив характеру попередньої обробки поверхні металу, складу металу та електроліту, режимів анодування і подальших обробок оксидних плівок на властивості анодних плівок і вихід за струмом вивчають на плоских, попередньо маркованих зразках, вирізаних з листового металу. Підготовка поверхні зразків для анодування здійснюється відповідно до завдання, наданого викладачем.

Процеси хімічного та електрохімічного полірування поверхні металу проводять у витяжній шафі в спеціальних електролізерах. Промиті після освітлення чи полірування зразки висушують спочатку між листками фільтрувального паперу, а потім в сушильній шафі. Висушені та охолоджені зразки зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г і аноднують відповідно до вибраного режиму. Для більш детального ознайомлення у табл. 7.1. наведений технологічний процес анодування алюмінію та його сплавів.

Фарбування оксидних плівок

Адсорбційне фарбування ретельно відмитих від слідів електроліту оксидних плівок здійснюють зануренням на 5 хв ...30 хв анодованих зразків у розчини барвників, нагрітих до $T = 60 \dots 90$ °С. У табл. 7.2 наведені режими фарбування та найменування деяких органічних барвників, які використовуються для адсорбційного фарбування анодних плівок.

Таблиця 7.1. Карта технологічного процесу анодування алюмінію

№	Найменування операцій	Компонент	Концентрація, г/л	Густина струму, А/дм ²	Т, °С	Тривалість, хв	Примітка
Підготовчі операції							
1	Механічна обробка						
2	Знежирення хімічне	Na ₂ CO ₃ Na ₃ PO ₄ ІКА-10	20...30 10...50 2...5		50...70	2...5	Перевірка на змочування
3	Промивання гарячою водою				60...70	1...3	
4	Промивання холодною водою				18...25	1...3	Вода проточна
Спеціальні операції							
5	Освітлення	HNO ₃	25...30%		18...25	1...2	
6	Промивання холодною водою				18...25	1...3	Вода проточна
7	Полірування хімічне	H ₃ PO ₄ HNO ₃ H ₂ O	80% 4% 16%		90...95	2...5	Скляні гачки
8	Промивання гарячою водою				60...70	1...3	
9	Промивання холодною водою				18...25	1...3	Вода проточна
10	Анодування - сульфатне - оксалатне - фосфатне	H ₂ SO ₄ H ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O H ₃ PO ₄	180...200 40...60 250...500 (для Al) 100...250 (сплави)	0,5...3 0,2...0,5 12...20	15...20 15...30 15...20	10...60 30...90 10...15	40...60 В 40...100 В 12...18 В
11	Промивання холодною водою				18...25	1...5	
12	Фарбування	За вказівкою викладача					
13	Ущільнення	Дистильована вода рН 6,5-7,5			90...95	5...30	Вода не повинна підфарбовуватись
14	Промивання гарячою водою				50...60	1...2	
15	Сушіння				60	5	
16	Контроль	За вказівкою викладача					

Таблиця 7.2. Органічні барвники для фарбування оксидованого алюмінію

Найменування барвника	Концентрація барвника, г/л	Тривалість фарбування, хв	Колір забарвлення
Кислотний чорний для вовни	5...10 рН 3,5...6,0	15...30	Чорний
Аніліновий прямий чорний	3...5 рН 5,6...7,0	10...20	Чорний
Основний коричневий	3...5 рН 3,5...5,0	10...20	Коричневий
Основний фіолетовий	3...5 рН 6,0...7,5	5...10	Фіолетовий
Прямий синій М	3...5 рН 5,0...7,0	5...10	Синій
Прямий червоний 2С	3...5 рН 6,0...7,5	5...10	Червоний

Для одержання необхідних відтінків забарвлення анодно-оксидних плівок використовують суміші анілінових барвників. Наприклад, для фарбування плівок під різні відтінки золота використовують розчин такого складу, г/л:

оранжевий 2Ж	1,6;
жовтий 3	0,6;
кислотний чорний 3	0,06;
карбонат натрію	0,05...0,1;
рН	0,5...7,0.

Фарбування проводять за температури $T = 20...25$ °С впродовж 2 хв ...5 хв, а за температури $T = 50...60$ °С тривалість процесу – 0,4 хв ...1,0 хв.

При використанні неорганічних барвників зразки по черзі занурюють на 5 хв ...10 хв при $T = 18...25$ °С у розчини різних неорганічних солей. Склади деяких розчинів неорганічних сполук приведені у табл. 7.3.

Таблиця 7.3. Склад розчинів неорганічних солей для фарбування анодних плівок

Розчин 1		Розчин 2		Найменування сполуки, яка забарвлює	Колір плівки
Найменування та формула солі	Концентрація, г/л	Найменування та формула солі	Концентрація, г/л		
Ацетат кобальту $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10...50	Перманганат калію KMnO_4	25...30	Оксид кобальту	Від бронзового до чорного
Гексаціаноферат калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	10...50	Сульфат міді CuSO_4	10...100	Гексаціаноферат міді	Коричневий
Гексаціаноферат калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	10...50	Хлорид заліза (III) FeCl_3	10...100	Берлінська лазур	Синій чи блакитний
Ацетат свинцю $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10...50	Сульфат натрію Na_2SO_4	10...50	Сульфат свинцю	Білий

Фарбування оксидних плівок можна проводити і безпосередньо в процесі анодування [12]. Наприклад, анодування алюмінію здійснюють в розчині складу, г/л:

сульфосаліцилатна кислота 100,

оксалатна кислота 30,

сульфатна кислота 3,

при густині струму $i = 1,5 \dots 3,0 \text{ A/дм}^2$, напрузі $U = 60 \dots 75 \text{ В}$, температурі $T = 18 \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Впродовж 60...120 хв на поверхні металу формується оксидний шар товщиною 20...30 мкм, який має залежно від складу металу колір від сірого до чорного.

Фарбування оксидних плівок можна здійснювати і на змінному струмі у розчині $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_3BO_3 , який містить 25 г/л кожного компонента. Режим анодування – двоступеневий при контрольованій напрузі. Спочатку протягом 0,5 хв процес анодування перебігає при $U = 10 \text{ В}$,

потім напруга збільшується до 15 В, і залежно від необхідного кольору анодування проводять 1 хв (золотистий), 5 хв (бронзовий), 15 хв (коричнево-чорний колір).

Фарбування алюмінію на змінному струмі здійснюють в розчині, який містить, г/л:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	35,
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20,
H_2SO_4	5,

при напрузі $U = 7$ В протягом 10 хв поверхня набуває каштанового кольору; при напрузі $U = 8$ В та впродовж 10 хв поверхня стає темно-каштановою; при двоступеневому анодуванні спочатку при $U = 10$ В протягом 3 хв...5 хв та при подальшому анодуванні при $U = 15$ В протягом 15 хв...16 хв поверхня зразка забарвлюється у чорний колір.

При невдалому фарбуванні органічними барвниками кольорову плівку на зразках можна видалити в 50% розчині нітратної чи хроматної кислоти. В цьому випадку зразки можуть бути знову пофарбовані без повторного анодування. Ущільнену кольорову плівку можна видалити тільки разом з оксидною плівкою у 5...10% розчині КОН чи NaOH, який містить 2...5 г/л інгібітора ІКА-10 при температурі $T = 40...60$ °С за 1...5 хв. Після видалення неякісної плівки поверхня зразка знову проходить процес освітлення чи полірування, анодування, нейтралізації та фарбування.

Якість фарбованих зразків визначають чотирикратним тертям зразка по білій бавовняній тканині. Якщо тканина не забарвлюється чи поверхня зразка не біліє, то фарбування вважається якісним.

Після проведення всіх технологічних операцій приступають до випробовування властивостей одержаних оксидних плівок і визначення їх виходу за струмом.

7.3. Варіанти завдань, особливості виконання завдань, проведення розрахунків і оформлення результатів

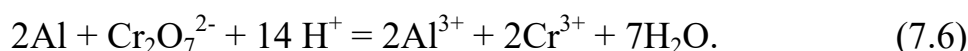
Завдання 1. Вивчити вплив попередньої обробки поверхні металу, густини струму (1, 2, 3 А/дм²) та складу, електроліту на корозійну стійкість анодних плівок. Тривалість анодування становить 30 хв.

Найбільш поширеним методом випробування на корозійну стійкість оксидних плівок на алюмінії та його сплавах є крапельний метод.

У відповідності з цим методом на суху поверхню анодованого зразка наносять краплю хлоридвмісного розчину такого складу:

хлоридна кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)	25 мл;
біхромат калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	3 г;
дистильована вода	75 г.

Розчин має оранжеве забарвлення, обумовлене наявністю в ньому іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. У міру розчинення оксидної плівки, розчин проникає до поверхні металу, де проходить відновлення біхроматних іонів до іонів Cr^{3+} за реакцією:



Оскільки іони Cr^{3+} забарвлюють розчин в зелений колір, то колір розчину змінюється з оранжевого на зелений. Час від моменту нанесення на поверхню оксидованого зразка краплі хроматвмісного розчину до появи зеленого забарвлення характеризує корозійну стійкість плівки в хлоридному середовищі, яке є одним із найбільш агресивних по відношенню до оксидної плівки алюмінію. Плівка має задовільну корозійну стійкість, коли зміна забарвлення настає не раніше, ніж за 6 хв...12 хв.

Другий метод оцінювання корозійної стійкості оксидної плівки алюмінію оснований на визначенні часу розчинення плівки в лужному розчині. Момент повного видалення оксиду з поверхні металу відповідає максимальному значенню ЕРС електрохімічної системи, яка складається з електрода порівняння та анодованого алюмінію, наприклад, $\text{Al} \mid \text{KOH} \mid \text{HgO} \mid \text{Hg}$. Оскільки оксидно-

ртутний електрод - неполяризований, то зміна значення ЕРС системи пов'язана зі зміною потенціалу алюмінієвого електрода. Характер зміни ЕРС в часі залежить від концентрації лугу, що дозволяє не тільки оцінити корозійну стійкість оксидної плівки, але і робити висновки про структурні особливості виникаючих оксидних шарів. Для визначення часу розчинення оксидних плівок до поверхні зразка підводять капіляр електрода порівняння, заповнений розчином лугу. З допомогою мікропіпетки на кінці капіляра формується певного об'єму крапля лугу. При контакті лугу з поверхнею анодованого металу в електрохімічній системі $\text{Al} | \text{KOH} | \text{HgO} | \text{Hg}$ виникає ЕРС, зміна якої в часі фіксується катодним вольтметром та записується самописцем типу КСП 4 або ПДА.

Найбільш доступні методи визначення товщини оксидної плівки основані на руйнуванні частини чи всього покриття.

При вимірюванні товщини покриття з допомогою мікроскопа спочатку відмічають показання ноніуса приладу при наведенні різкості на поверхні металу в місцях, де відсутня оксидна плівка, наприклад, на ділянці, де визначалась корозійна стійкість плівки. Потім різкість приладу наводять на поверхні плівки. Різниця показань ноніуса приладу дає значення товщини оксидної плівки. Оскільки поверхня алюмінієвого зразка не є ідеально гладенькою, то вимірювання необхідно робити в декількох місцях. Із 5...7 вимірювань визначають середню товщину оксидної плівки.

Інший метод (хімічний) оснований на повному розчиненні плівки на поверхні анодованого зразка при зануренні його після зважування в розчин, який містить:

фосфатна кислота ($\rho = 1,75 \text{ г/см}^3$)	35 мл/л,
хромовий ангідрид	20 г/л.

Плівку розчиняють при температурі розчину $T = 90 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10 хв...15 хв. Товщину плівки (мкм) розраховують таким чином:

$$\delta = \frac{\Delta m_1 \cdot n \cdot 10^4}{d \cdot S}, \quad (7.7)$$

де Δm_1 – маса анодної плівки, г; n – коефіцієнт, який враховує поруватість анодної плівки; 10^4 – розмірний коефіцієнт; d – густина оксидної плівки, яка змінюється від 3,1 г/см³ до 3,42 г/см³; S – площа поверхні анодованого зразка, см². Для чистого алюмінію $n = 1,1$ (поруватість 10%), для сплаву Д16 $n = 1,26$. В загальному випадку n може змінюватися від 1,1 до 1,4.

Завдання 2. Вивчити вплив попередньої обробки поверхні металу, густини струму ($i = 0,5; 1,5; 3,0$ та $4,5$ А/дм²) та складу електроліту на поруватість анодних плівок.

Існує кілька методів визначення поруватості оксидних плівок на алюмінії. Згідно з одним з них анодований зразок занурюють у розчин, який містить, г/л: Оцтова кислота – 60, CuSO₄·5H₂O – 5, ZnCl₂·7H₂O – 15. Через кілька хвилин після занурення анодованого зразка алюмінію на його поверхні з'являються окремі кристали міді. Якщо процес відбувається повільно, то оцтову кислоту замінюють 0,5% розчином HCl.

Згідно з іншим способом на поверхню зразка наносять пасту, яку готують на 2% водному розчині алюмініона (амонієвої солі ауринтрикарбонОВОї кислоти C₂₂H₂₃O₉N₃) безпосередньо перед проведенням випробувань. Склад пасти:

2%-й розчин алюмініона	10 мл;
TiO ₂	15...20 г;
25%-й розчин HCl	5 мл.

Пасту ретельно перемішують до утворення однорідної маси і наносять рівномірним шаром на анодовану поверхню зразка. В місцях, де є пори, з'являються кольорові точки.

Пори в оксидній плівці можна також виявити електрохімічним методом. Для цього протягом 40 с проводять електроліз при напрузі 13,5 В в розчині такого складу, %:

АлізаринОВий сульфат натрію	0,25;
-----------------------------	-------

(CH₂)N₄ 10;

Вода дистильована 89,75;

Як анод використовують зразок, а катодом слугує електрод з неоксидованого алюмінію.

Завдання 3. Вивчити вплив попередньої обробки поверхні металу, густини струму $i = 1; 2; 3; 4,5$ та 6 A/дм^2 і складу електроліту на вихід за струмом. Тривалість анодування 20 хв та 60 хв.

У теоретичних відомостях було показано, що при анодуванні алюміній та його сплавів на аноді перебігає декілька паралельних реакцій (7.1 – 7.5), через що вихід за струмом (V_c , %), при анодуванні не може бути рівним 100%.

Вихід за струмом встановлюють на основі визначення маси оксидної плівки, яка утворюється при анодуванні – Δm_1 . Для цього зразок зважують до та після розчинення з поверхні зразка оксидної плівки, як це описано в завданні 1. Під час анодування послідовно до відповідної комірки приєднують мідний кулонометр, зміна маси катода якого дорівнює Δm_2 . Тоді,

$$V_c = \frac{q_{Al_2O_3 \cdot nH_2O}}{\Sigma q} \cdot 100, \quad (7.8)$$

кількість електрики, яка пішла на утворення оксидної плівки, А·год:

$$q_{Al_2O_3 \cdot nH_2O} = \frac{\Delta m_1}{k_{eAl_2O_3 \cdot nH_2O}}, \quad (7.9)$$

де $k_{eAl_2O_3 \cdot nH_2O}$ – електрохімічний еквівалент $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, г/(А·год). Якщо прийняти, що до складу гідроксиду входить три молекули води, $k_{eAl_2O_3 \cdot nH_2O} = 0,97$ г/(А·год). Загальна кількість електрики Σq , (А·год), яка пройшла через електрод при анодуванні, визначається по зміні маси катода мідного кулонометра (Δm_3):

$$\Sigma q = \frac{\Delta m_2}{k_{eCu}}, \quad (7.10)$$

де k_{eCu} – електрохімічний еквівалент міді – 1,186 г/(А·год). Результати випробування властивостей анодних плівок, режимів анодування, попередньої

обробки поверхні металу та подальшої обробки плівки і вплив їх на вихід за струмом заносять до табл.7.4 та 7.5.

Таблиця 7.4. Експериментальні дані для визначення виходу за струмом

№	Характеристика обробки поверхні металу та анодної плівки, склад електроліту	Маса зразків, г			Маса розчищеного алюмінію	Маса утвореного оксиду	Зміна маси катода кулонометра	Вихід за струмом, %
		до оксидування	після оксидування	після розчинення оксидної плівки				

Таблиця 7.5. Результати дослідження властивостей анодних плівок

№ пп	Характеристика попередньої обробки поверхні металу і подальшої обробки анодної плівки	Склад електроліту	Густина струму на аноді, А/дм ² , та площа поверхні зразка, дм ²	Тривалість анодування, хв	Напруга на клеммах електролізера, В	Результати випробування властивостей анодних плівок

Завдання 4. Вивчити вплив складу електроліту і тривалості анодування ($\tau = 5; 10; 30$ та 60 хв) при густині струму $i = 1$ А/дм² на процес адсорбційного фарбування анодної плівки в органічних і неорганічних барвниках.

Завдання 5. Вивчити вплив складу електроліту густині струму ($i = 1; 2; 4$ А/дм²) при тривалості анодування 30 хв і ущільненні на корозійну стійкість анодної плівки. Порівняти корозійну стійкість плівки ущільненої і неущільненої.

7.4. Контрольні запитання для допуску до виконання

1. Охарактеризуйте механізм утворення оксидних плівок на алюмінію та його сплавах.
2. Опишіть анодний і катодний процеси при оксидуванні алюмінію.
3. Наведіть властивості та сфери використання оксидних плівок на алюмінію.
4. У чому полягає відмінність складів електролітів для електрохімічного оксидування алюмінію та його сплавів?
5. Опишіть режим електролізу та електроліти для процесу товстошарового анодування алюмінію.
6. Наведіть способи підвищення захисних властивостей оксидних плівок на алюмінію та його сплавах.
7. Які способи фарбування оксидних плівок на алюмінії та його сплавах ви знаєте?
8. Опишіть методи визначення поруватості анодних оксидних плівок на алюмінії та його сплавах.
9. У чому полягає суть методу визначення виходу за струмом процесу анодування алюмінію.

ЗМІСТ ЗВІТУ

При виконанні лабораторної роботи студенти оформлюють протокол лабораторної роботи у вигляді звіту. Текст звіту повинен включати такі основні структурні елементи [4]:

- 1) Титульний аркуш;
- 2) Короткі теоретичні відомості;
- 3) Завдання;
- 4) Методика експериментальних досліджень;
- 5) Результати експериментальних досліджень у вигляді графіків, розрахунків, таблиць, зображень зразків;
- 6) Графічне відображення отриманих даних;
- 7) Результати розрахунків;
- 8) Висновок;
- 9) Перелік використаних літературних джерел.

Матеріал звіту повинен бути представлений з урахуванням Державних стандартів щодо оформлення документації (ДСТУ 3008:2015) на аркушах формату А4 з полями: ліве – не менше 25 мм, праве – не менше 10 мм, верхнє – не менше 20 мм, нижнє – не менше 20 мм. Шрифт 14 Times New Roman з інтервалом 1,5. Можливий рукописний варіант оформлення звіту. Текст повинен мати розділи та підрозділи. Складений студентом звіт повинен мати наскрізну нумерацію сторінок (сторінки позначаються у правому верхньому куті аркуша). Студент надає звіт у зброшурованому виді викладачу.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

При виконанні лабораторної роботи необхідно дотримуватись загальних правил техніки безпеки у хімічних лабораторіях.

Загальні положення

Інструкція поширюється на роботи студентів в хімічних лабораторіях «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

При виконанні робіт студентами джерелом небезпеки є:

- хімічні речовини, які можуть викликати отруєння, опіки;
- скляний посуд, який може стати причиною травми;
- електричне обладнання, яке може призвести до ураження електричним струмом та термічних опіків.

Вимоги безпеки перед початком роботи

Навести порядок на робочому місці. Перевірити наявність та робочий стан:

- спецодягу (халат, гумові рукавиці);
- засобів індивідуального захисту (маска, окуляри);
- засобів гасіння пожежі (вогнегасник, азбестова ковдра, пісок);
- роботу вентиляції; освітлення.

Вимоги безпеки під час роботи

Студент повинен виконувати роботи згідно завдань практикуму до виконання лабораторних робіт і приступати до їх виконання тільки після дозволу викладача.

При виконанні завдання користуватися посудом, приладами і реактивами, які запропонував викладач. Брати посуд, реактиви з інших столів - забороняється.

Хімічні речовини для досліду слід брати в кількостях, які вказані в методичних вказівках з проведення досліду, або за вказівкою викладача.

Перед тим, як взяти реактив, необхідно уважно прочитати етикетку на склянці, щоб запобігти помилці, яка може призвести до небажаних наслідків.

Не відволікайтесь самі і не відволікайте інших від роботи сторонніми розмовами.

Не беріть речовини руками; використовуйте для цього фарфорові ложечки, совочки, шпателі.

Насипайте чи наливайте хімічні речовини у витяжній шафі над декою. Не всипайте (не вливайте) реактив, що залишився туди, звідки його брали.

Не куштуйте реактиви на смак, оскільки будь-який з них може викликати отруєння.

Щоб визначити запах реактиву, не нахилийтесь над склянкою і не вдихайте сильно пари чи газ. Для цього треба легким рухом долоні над горлом склянки направити пари чи газ до носу і вдихнути дуже обережно.

Всі роботи, зв'язані з виділенням парів та газів, проводьте у витяжній шафі.

При нагріванні рідин тримайте посуд (колбу, пробірку) отвором від себе і не направляйте їх на сусіда.

Під час досліду не заглядайте в посуд чи пробірку зверху, оскільки може статись викид продуктів реакції. Обережно без різких рухів знімайте колби і стакани з нагрівальних приладів, захистивши руки рушником. Великі стакани переносьте двома руками, щоб великий і вказівний пальці спирались на бортик стакану.

Склянку з гарячою рідиною не закривайте щільно пробкою, до тих пір поки вона не охолоне.

Нагріваючи рідину, не залишайте її без нагляду, навіть на короткий термін.

При розбавленні концентрованих кислот водою обережно приливайте кислоту у воду, а не навпаки!

При цьому користуйтеся термостійким або фарфоровим посудом. Тонкий термостійкий посуд має характерний знак.

Щоб запобігти опіку ротової порожнини не втягуйте розчини кислот та лугів в піпетку ротом. Користуйтеся піпетками з уловлювачем та виконуйте всмоктування гумовою «грушею».

При роботах з концентрованими кислотами та лугами слід користуватися гумовими рукавицями та захисними окулярами. Розчинення лугів виконуйте у фарфоровому посуді, додаючи воду маленькими порціями, при постійному перемішуванні. Кусочки лугів беріть тільки пінцетом чи щипцями.

Не виливайте в раковини залишки кислот, лугів та інших реактивів, а зливайте їх у спеціально приготовані і підписані склянки.

Роботу з органічними розчинниками виконуйте у витяжній шафі.

Посуд, в якому мають виконуватися досліди з органічними розчинниками, повинен бути чистим та сухим.

Нагрівання легкозаймистих речовин виконуйте тільки на водяній чи повітряній банях.

Перед початком роботи з легкозаймистими речовинами загасіть всі пальники та вимкніть електричні обігрівачі, що знаходяться поблизу.

При роботі з розчинниками, пов'язаною з нагріванням, не залишайте робоче місце без нагляду.

Правильно користуйтеся витяжною шафою. Для цього:

- створки витяжної шафи під час роботи тримайте максимально зачиненими (опущеними), з невеликим зазором для тяги;
- відкривайте створки тільки на час обслуговування встановлених у витяжну шафу приладів;
- підняті створки витяжної шафи закріплюйте за допомогою вмонтованих пристроїв.

Дотримуйтеся правил особистої гігієни:

- під час роботи в хімічній лабораторії не пийте воду і не приймайте їжі;
- після закінчення роботи ретельно вимийте руки.

Якщо робочий стан приладів чи установок викликає підозру або ви помітили тріщини на посуді, негайно припиніть роботу і повідомте про це викладача.

Перед увімкненням схеми **ОБОВ'ЯЗКОВО** покажіть зібране коло викладачу або інженерному персоналу.

Вимоги безпеки після закінчення роботи

Після завершення роботи необхідно:

- прибрати робоче місце;
- вимкнути обладнання - спочатку електричні прилади, а потім газ, воду;
- витяжну вентиляцію вимкнути через 30 хвилин після закінчення роботи.
- зняти спецодяг та засоби захисту;
- вимити руки.

Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

Зупинити роботу в усіх випадках виникнення аварійних ситуацій, пов'язаних з відключенням приточно-витяжної вентиляції, загоряннях, отруєннях, опіках.

Сповістити керівника робіт.

В разі травм викликати медичну допомогу (тел. 103).

При аваріях, пов'язаних з загоранням: загасити вогонь піском, вогнегасником, азбестовою ковдрою. **У разі потреби, викликати пожежних (тел.101), аварійну газу (тел. 104).**

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія.ч.3. Гальванічні виробництва: Підручник. – Харків: НТУ «ХП», 2006. – 272с.
2. Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. - New York: Springer, 2011. – p. 385, DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
3. Технічна електрохімія [Текст] : метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт. з кредит. модуля «Основи процесів осадження і розчинення металів» для студ. спец. 7.091603 «Технічна електрохімія» / Уклад.: В.Ф. Панасенко, М.І. Донченко, Т.І. Мотронюк та ін. – К.: НТУУ «КП», 2011. – 52 с.
4. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К: Либідь, 1993. – 544с.
5. Гальванопластика: Лабораторний практикум навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від корозії» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Д. Ю. Ущатовський, Т. І. Мотронюк, О. В. Лінючева, М. В. Бик. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,49 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 95 с.
6. Watson S. A. The Throwing Power of Nickel and Other Plating Solutions // Transactions of the IMF. – (2017 online). – 37(1), pp. 28 – 39, DOI: 10.1080/00202967.1960.11869799
7. Дослідження впливу густини струму на розсіювальну здатність комплексного електроліту, вихід за струмом та склад покривів сплавами Fe-Co-Mo/ Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко // Вісник Національного Технічного Університету «ХП». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів, 2018. – № 18 (1294) . – С. 85 – 88.
8. Якименко Г.Я. Рассеивающая способность гальванических электролитов и оценка степени равномерности покрытий//Хімія, хімічні технології і екологія: Вісник ХДПУ. – Х:ХДПУ. – 2000. – вип.115. – С.115-117.
9. Технологія нанесення гальванічних покриттів [Текст] : метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт. з кредит. модуля «Захисні і захисно-декоративні

- покриття» для студ. спец. 7.05130103 «Технічна електрохімія» / Уклад.: В.Ф. Панасенко, Л.А. Яцюк, Т.І. Мотронюк та ін. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 60 с.
10. Кінетика контактного обміну металів : монографія / А. О. Майзеліс ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків : Іванченко І. С., 2021. – 180 с.
11. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. посібник / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко ; за ред. Б. І. Байрачного. – Х. : НТУ «ХПІ», 2009. – 148 с.
12. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Електрохімічне полірування срібла» для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / Уклад. О. Л. Смірнова, О. І. Пилипенко. – Харків : НТУ «ХПІ», 2020. – 24 с.
13. Технологія нанесення неметалевих покриттів та виробництво плат друкованого монтажу [Електронний ресурс] : підручник / Л. А. Яцюк, О. В. Косогін, Д. Ю. Ущатовський, О. В. Лінючева, Ю. Ф. Фатеев. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2018. – 330 с.
14. Лінючева О.В. Гальванічні покриття у виробництві друкованих плат. Дипломне проектування: навч. посіб. / О.В. Лінючева, Л.А. Яцюк, Ю.Ф. Фатеев, та ін. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 145 с.
15. Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою «Електрохімічне оксидування алюмінію і його сплавів» для студентів спеціальності «Технічна електрохімія» денної та заочної форм навчання / уклад. : О.І. Пилипенко. □ Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – 36 с.