

Казанский государственный технологический
университет
Кафедра технологии электрохимических производств

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ (ГАЛЬВАНОТЕХНИКА)

Методические указания к лабораторным работам

Казань 2005

УДК 541.13(076.5)

Составители: И.Н. Андреев, Г.Г. Гильманшин, Ж.В. Межевич

Электрохимические технологии металлопокрытий (гальванотехника).
Метод. указания к лабораторным работам/Казан. гос. технол. ун-т: Сост: И.Н. Андреев,
Г.Г. Гильманшин, Ж.В. Межевич, Казань, 2005 г. 42 с.

Дано краткое описание четырех работ по основам электрохимической технологии (гальванотехника), с использованием опыта преподавания этой дисциплины на кафедре ТЭП КГТУ. Рассмотрены принципы устройства и электрические характеристики электрохимических объектов – гальванических ванн для нанесения цинковых, медных, никелевых и хромовых металлопокрытий. Выполнение работ сопровождается построением ПД-портретов моделей таких электрохимических объектов с использованием графопостроителя пакета *Excel*.

Предназначены для студентов и преподавателей химико-технологических специальностей вузов. Могут быть использованы инженерно-техническими работниками, деятельность которых связана с гальванотехническими технологиями.

Рецензенты: проф. Т.Г.Ахметов,
проф. Р.С.Сайфуллин

Работа 1. Электрохимическое цинкование

Цель работы

-рассмотрение процесса электрохимического цинкования на подвесках; влияния состава электролита и режима электролиза на качество покрытий, структуру, выход по току металла, а также на электрические характеристики гальванической ванны на лабораторной модели;

-ознакомление с приемами проведения расчетов некоторых важных параметров технического объекта на основе моделирования.

В ходе работы студенты знакомятся с процессами получения цинковых покрытий из ряда стандартных электролитов, с некоторыми свойствами получаемых осадков, а также с экспериментальным определением параметров электрохимической системы, включающей стальной и цинковый плоские электроды в стандартных (по ГОСТ 9.305-84) электролитах, предназначенных для нанесения цинковых гальванопокрытий. При этом измеряют ток в поляризующей цепи, потенциалы обоих электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке. На основе экспериментальных данных, полученных на модели гальванической ванны цинкования, производят расчеты для установления ряда свойств электролитов (показатели рассеивающей способности) и электрических характеристик ванн цинкования с заданными размерами.

Для цинкования на операции нанесения гальванопокрытий в соответствии с ГОСТ 9.305-84 применяют различные электролиты, из которых наибольшее распространение получили кислые (сульфатные, фторборатные), слабокислые и щелочные (цианидные, цинкаты и дифосфатные). При выборе электролитов для организации процесса руководствуются целым рядом соображений, учитывают влияние многих факторов и ограничений. Чтобы сделать правильный выбор, необходимо знать гальваностегические свойства анализируемых процессов.

Из кислых электролитов (pH 3,5—4,5) цинк выделяется на катоде в результате разряда простых гидратированных ионов, при этом параллельно идет реакция выделения водорода. В электролитах без добавок процесс протекает при низкой катодной поляризации, но благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на цинке, выход цинка по току близок к единице. При этом образуются крупнокристаллические осадки. Электролиты этой группы имеют низкую рассеивающую способность и предпочтительно используются для

нанесения покрытий на листовую сталь (полосу), проволоку, т.е. в ваннах, в которых можно обеспечить равномерное распределение тока на поляризованной поверхности благодаря подбору необходимых геометрических условий при высоких плотностях тока. Для регулирования рассеивающей способности и микроструктуры получаемых осадков в электролиты вводят органические добавки, например декстрин, ДЦУ, У-2, или специальные фирменные блескообразующие композиции. Повысить рассеивающую способность удастся также за счет увеличения электропроводимости электролитов. Для этого в электролиты добавляют сульфаты или хлориды щелочных металлов. Изменение кислотности электролита в некоторой степени влияет на катодный выход по току из-за увеличения скорости выделения водорода, но особенно сказывается на поведении цинкового анода. Низкая кислотность электролита может привести к подщелачиванию прикатодного слоя и выпадению у катода гидроксида цинка, который может включаться в катодный осадок, ухудшая качество покрытия. Для предотвращения подщелачивания в электролит вводят буферные добавки, например сульфат алюминия.

Кислые электролиты чувствительны к примесям, которые могут находиться в ионной форме и осаждаться на предельном токе, приводя к формированию на катоде губчатых осадков. Такими примесями в электролитах цинкования являются ионы *As*, *Sb*, *Cu* и др., а также нитраты.

Кислые электролиты обладают рядом ценных свойств: они устойчивы в работе, менее ядовиты по сравнению с другими, высокопроизводительны, так как позволяют применять высокие плотности тока, особенно при перемешивании. Однако они имеют низкую рассеивающую способность, что требует применения более дорогой оснастки при нанесении покрытий на сложнопрофилированные детали. Нивелировать этот недостаток можно также, применяя режим реверсированного тока (Под *реверсированным током* понимают такой постоянный ток, полярность которого периодически изменяется по заданному закону.). Слабокислые электролиты цинкования содержат хлорид или сульфат цинка и хлориды аммония, натрия или калия, сульфат аммония, а также специальные блескообразующие добавки или их композиции. В присутствии добавок формируются блестящие, мелкокристаллические осадки, лучшего качества, чем из кислых электролитов. Рассеивающая способность этих электролитов также значительно выше, чем кислых. Оптимальное значение кислотности *pH* 5-6. Недостаток слабокислых электролитов - их высокая агрессивность из-за большого содержания хлоридов, что вызывает ускоренную коррозию технологического оборудования. Другой недостаток этих

электролитов состоит в том, что они содержат ионы аммония, которые в значительной степени затрудняют очистку сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов, образуя с ними растворимые комплексы. Поэтому разработка слабокислых электролитов цинкования без ионов аммония с пониженным содержанием хлоридов является важным направлением их совершенствования.

В ГОСТ 9.305-84 включено несколько операций цинкования, основанных на использовании щелочных комплексных электролитов. Они в своем составе имеют основной разряжающийся на катоде ион в виде какого-либо комплекса: $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Zn(P_2O_7)]^{2-}$ и др. При этом активная концентрация ионов цинка очень мала и определяется константой нестойкости K_n соответствующих комплексов. K_n в зависимости от природы комплексов имеет малые значения - от 10^{-5} до 10^{-24} . Наибольшей прочностью обладает цианидный комплекс $[Zn(CN)_4]^{2-}$, K_n которого в зависимости от содержания свободного цианида в электролите колеблется от 10^{-24} до 10^{-17} . Разряд цинка происходит из этого комплексного аниона, в результате чего процесс протекает со значительной катодной поляризацией, которая, как известно, обеспечивает получение мелкокристаллических осадков на катоде. Считается, что из-за высокой электропроводимости и достаточно большой поляризуемости цианидные электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью. При повышении плотности тока выход по току в этих электролитах падает, что приводит к повышению равномерности осадков.

Недостатком цианидных электролитов является высокая токсичность и неустойчивость (в процессе работы ванны цинкования происходит разложение KCN ($NaCN$) вследствие окисления при взаимодействии с кислородом и в результате анодного окисления, особенно при пассивации цинковых анодов).

Цинкатные электролиты сравнительно просты по составу и неядовиты. При взаимодействии оксида цинка с едким натром образуется комплексный анион $[Zn(OH)_4]^{2-}$, прочность которого меньше прочности цианидного и соответствует $K_n = 10^{-14}$. Рассеивающая способность этого электролита несколько ниже, чем у цианидного, однако значительно выше, чем у кислых и слабокислых электролитов.

Применяют цинкатные электролиты с добавками органических веществ, например с полиэтиленимином (ПЭИ) или полиэтиленполиамином (ПЭПА). Добавление к цинкатному электролиту 1-2 г/дм³ ПЭИ или ПЭПА позволяет получать компактные светлые покрытия при плотностях тока 100-300 А/м² при 20 °С и 400-500 А/м² при 50 °С. С увеличением плотности тока выход по току в

цинкатных электролитах снижается, что способствует более равномерному распределению металла по поверхности катода.

Разработаны многочисленные блескообразующие композиции к цинкатным электролитам, позволяющие получать блестящие покрытия.

Цианидные электролиты заменяют также электролитами на основе пирофосфата калия или натрия, которые позволяют получать светлые компактные осадки цинка. При взаимодействии сульфата цинка с пирофосфатом натрия или калия образуется комплексное соединение $Na_6[Zn(P_2O_7)_2]$ или $Na_2[Zn(P_2O_7)]$, причем состав этих комплексов зависит от pH электролита и концентрации свободного пирофосфата. В области pH 8-11 и при повышенном содержании $P_2O_7^{4-}$ в растворе в основном присутствуют шестизарядные комплексы цинка $Zn(P_2O_7)^-$, а при $pH < 8$ и малом содержании $P_2O_7^{4-}$ - в основном комплексы $Zn(P_2O_7)^-$.

Восстановление цинка, как полагают, происходит из комплекса и при достаточно высокой катодной поляризации, которая обусловлена как диффузионными ограничениями, так и торможением электрохимической стадии. К тому же повышение катодной поляризации может происходить за счет адсорбции на катоде ионов $P_2O_7^-$.

Органические добавки оказывают положительное влияние на качество покрытия и в пирофосфатном электролите. В присутствии декстрина, фурфурола, клея или ванилина можно получить блестящие цинковые покрытия.

С повышением плотности тока выход по току падает, что обуславливает довольно высокую равномерность покрытий. Кроме пирофосфатов, в состав электролита обязательно вводят фосфаты натрия в виде Na_2HPO_4 или $(NH_4)_2HPO_4$ с целью придания электролиту буферных свойств в интервале pH 8-12.

В пирофосфатных электролитах аноды плохо растворяются вследствие образования труднорастворимых пленок из соединений цинка. Поэтому процесс цинкования обычно ведут с подогревом до $50^\circ C$, а увеличение концентрации свободного пирофосфата натрия (или калия) приводит к повышению допустимой плотности тока и улучшает растворимость анодов. В случае использования в качестве комплексообразователя пирофосфата аммония образуются также аммиачные комплексы типа $Zn(NH_3)_2(OH)_2$, которые немного снижают катодную поляризацию.

Цинковые покрытия во влажной атмосфере окисляются и разрушаются. Для повышения защитных свойств цинковые покрытия подвергают химической обработке в растворе хромовой кислоты или ее солей в кислой среде (такую обработку часто называют постгальванической обработкой).

Такую операцию называют также *пассивацией* или *хроматированием*. В процессе хроматирования происходит частичное растворение цинкового покрытия, восстановление хрома до трехвалентного и дальнейший гидролиз этих соединений. В результате пленка, образующаяся на поверхности покрытия, имеет в своем составе $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot 6H_2O$. Кроме того, в составе пленки обнаружены также малые количества Zn^{2+} и SO_4^{2-} . Защитные свойства ее зависят в основном от количества хрома в пленке, при содержании его более $2\text{мг}/\text{дм}^2$ достигается максимальная защитная способность.

Для хроматной обработки покрытия можно применять один из следующих растворов (при комнатной температуре):

- 1) $Na_2Cr_2O_7$ - $100-150 \text{ г}/\text{дм}^3$, H_2SO_4 - $8-10 \text{ г}/\text{дм}^3$; t - $5-20 \text{ с}$;
- 2) раствор для одновременного осветления и пассивирования: $Na_2Cr_2O_7$ - $15-25 \text{ г}/\text{дм}^3$, HNO_3 - $14-25 \text{ г}/\text{дм}^3$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - $10-20 \text{ г}/\text{дм}^3$; t = $15-60 \text{ с}$;
- 3) раствор для бесцветной пассивации: $Na_2Cr_2O_7$ - $220-270 \text{ г}/\text{дм}^3$, H_2SO_4 - $8-10 \text{ г}/\text{дм}^3$, HNO_3 - $100-110 \text{ г}/\text{дм}^3$, Na_2SO_4 - $4-6 \text{ г}/\text{дм}^3$; t = $10-30 \text{ с}$.

В последнее время проводятся поисковые работы, направленные на замену растворов хроматирования, содержащих соединения $Cr(VI)$ растворами, содержащими менее токсичные вещества.

Для покрытия мелких изделий (болтов, гаек, винтов и т.д.) в гальваническом производстве используют ванны, оснащенные вращающимися колоколами или барабанами. Находят также применение качающиеся сетки или барабаны, которые также позволяют покрывать одновременно большое количество деталей без крепления их на подвесках. Скорость процесса покрытия ($\text{мм}/\text{мин}$) может быть при этом несколько ниже, чем при нанесении на подвесках, так как одновременно покрывается не вся поверхность загружаемых деталей, а примерно 30-35%. По этой причине из-за частичной потери металла в результате истирания при пересыпании деталей, а также вследствие расходования части тока на покрытие контактов приходится увеличивать продолжительность операции против рассчитанной, исходя из закона Фарадея.

Аппаратура и методика работы

Для проведения опытов используют электролиты, которые включены в ГОСТ 9.305-84. Их состав ($\text{г}/\text{дм}^3$):

электролит № 1: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ -250, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ -80, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - 50, декстрин -8-10; pH 3,6-4,4.

электролит № 2: ZnO -15,0, $NaOH$ -120,0, полиэтиленполиамин (ПЭПА)-4,0, тиокарбамид - 0,5.

электролит № 3: $ZnCl_2$ - 50, KCl - 220, H_3BO_3 -20, блескообразователи - 30-70 (Лимеда НЦ-10), 2,5-10,0 (Лимеда НЦ-20); pH 4,5-5,8.

Электролиз осуществляют в прямоугольном сосуде из органического стекла вместимостью около $0,5 \text{ дм}^3$. В сосуд у его противоположных стенок устанавливают цинковый анод и стальной катод.

Поверхность катодов подготавливают перед покрытием по стандартной методике. Осаждение цинка на стальные катоды, а также поляризационные измерения проводят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Применение потенциостата для гальваностатической поляризации позволяет определять выход по току на основе достаточно точного определения продолжительности поляризации. Количество осажденного цинка при этом может быть установлено по результатам измерения толщины осадка, например, кулонометрическим методом. *При проведении опытов в электролите №2 следует соблюдать особую осторожность, так как в этом случае приходится работать с концентрированным щелочным раствором.*

Опыт 1. Определить выход по току и качество цинковых покрытий в зависимости от катодной плотности тока и установить верхние пределы допустимой плотности тока в трех электролитах цинкования.

Температура электролитов около $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Плотность тока на катоде: 100, 200, 300, 400, 500 А/м^2 . Допустимой считают такую плотность тока, при которой покрытия получаются светлыми, плотными, гладкими, без дендритов и «подгаров». Качество покрытия оценивают визуальным осмотром или при увеличении объекта с помощью микроскопа. Электролиз ведут в течение промежутка времени, достаточного для получения около 15 мкм покрытия в предположении 100 % выхода по току (условно).

Из электролита № 1 качество покрытия и допустимые плотности тока определяют также при электролизе с перемешиванием (барботажным).

Образцы покрытий, полученных из всех электролитов, подвергают пассивации путем погружения в один из растворов. После промывки образцы сушат, а затем сравнивают их с образцами, не подвергнутыми пассивации. Защитную способность хроматных пленок оценивают по отдельной методике.

Опыт 2. Сравнить кроющую способность приведенных трех электролитов при оптимальной плотности тока, установленной на основании предыдущем опыте.

Образцы для покрытия изготавливают из тонкой стальной ленты, согнув ее в виде трубки диаметром 10 мм и длиной 40 мм, и навешивают в электролизере симметрично в горизонтальном положении, направив ось трубки нормально к плоскости анода. Продолжительность электролиза рассчитывают исходя из средней толщины покрытия 9 мкм, учитывая внешнюю и внутреннюю поверхности трубчатого образца. После окончания электролиза и промывки образца производят визуальный осмотр покрытия и дают качественную оценку кроющей способности.

Опыт 3. Проверить вредное влияние примесей в электролите на качество покрытия.

К 100 см³ электролита № 1 добавляют 3—5 см³ 0,1 н раствора CuSO₄. Электролиз проводят при плотности тока 100 А/м² в течение 15-20 мин с применением медной пластины в качестве катода. Сравнивают внешний вид покрытия с покрытиями, полученными из того же электролита, но в отсутствие примеси меди в электролите.

Опыт 4. Получить электрические характеристики сравниваемых процессов цинкования. Все значения величин, измеренных в соответствии с рис.1, заносят в таблицу и используют в дальнейшем для построения поляризационной диаграммы (с использованием графопостроителя пакета Excel) изучаемого объекта (рис.2). Потенциалы электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке измеряют с помощью лабораторных электродов сравнения (х.с.э.) и предназначенного для этой цели блока потенциостата П5827 (или П5848).

Обработка опытных данных

Для выполнения второй части учебной работы - *расчета некоторых важных параметров технического объекта на основе результатов проведенного моделирования*, - используя полученные экспериментальные данные, решают следующие задачи:

1. Строят поляризационную диаграмму ванны цинкования с заданными (преподавателем) геометрическими характеристиками: площади поверхности покрываемых на подвеске деталей, расстояние между анодной и катодной штангами. Для этого используют результаты измерений, проведенных на модели гальванической ванны цинкования, аналогичные представленным на рис.2. На поляризационной диаграмме ванны цинкования находят требуемые электрические характеристики: поляризующий ток и напряжение на клеммах

ванны, соответствующие заданным преподавателем размерам ванны и стандартному (по ГОСТ 9.305-84) значению максимальной плотности тока для рассматриваемого процесса цинкования.

2.Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значения показателей рассеивающей способности электролита T и R_j . Ближнее и дальнее расстояния в ячейке принимают равными соответственно 3 и 15 см. Значения T и R_j рассчитывают для j_{cp} по ГОСТ 9.305-84 для выбранного электролита.

3.Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение показателя эффективности приспособления $\mathcal{E}_{пр}$, которое может быть использовано для улучшения равномерности получаемых покрытий. В качестве элемента такого приспособления может быть применен, в частности, непроводящий экран.

4.Используя первичные результаты поляризационных измерений, аналогичные приведенным на рис.2, представляют их в тафелевых координатах (рис.2) для оценки параметров тафелевой аппроксимации, которые можно использовать для сопоставления с известными литературными данными.

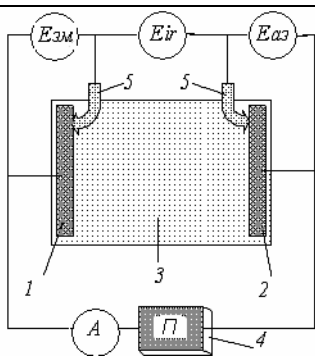


Рис. 1. Схема ячейки, моделирующей гальваническую ванну цинкования, для измерения параметров системы, включающей часть подвески с деталями и часть анода, а также электролит в межэлектродном промежутке: 1 и 2 - катод и анод в гальванической ванне; 3- электролит; 4 - потенциостат; 5- электроды сравнения; А - амперметр, $E_{эм}$, $E_{аз}$ и E_{ir} - вольтметры для измерения потенциалов электродов и падения напряжения в межэлектродном промежутке.

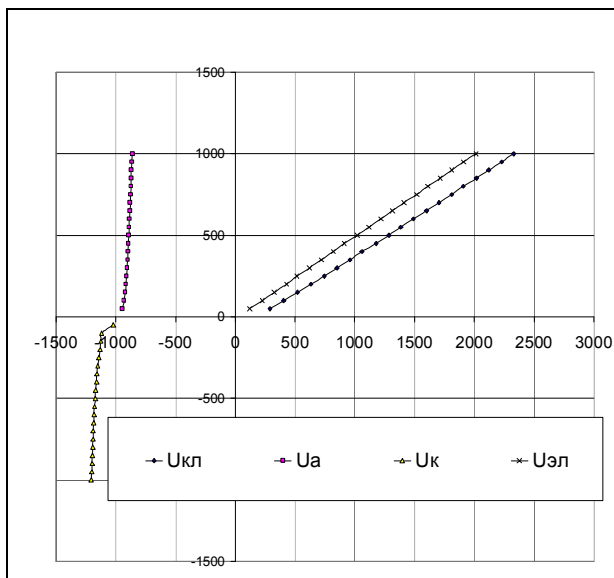


Рис.2. Пример поляризационной диаграммы, полученной при измерениях со слабо кислым электролитом цинкования в моделирующем электролизере с одним анодом и катодом. Обозначения на кривых соответствуют потенциалу катода, потенциалу анода, падению напряжения в межэлектродном промежутке, а также на клеммах моделирующего электролизера.

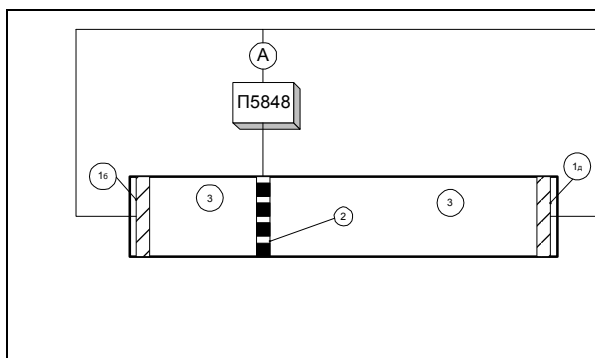


Рис.3. Схема включения в питающую цепь моделирующего электролизера с плоскопараллельными разноудаленными катодами (I_k и I_d) и одним анодом (2); 3 - электролит в межэлектродных пространствах, А - амперметр, U - вольтметр для измерения клеммового напряжения, П5848- потенциостат.

Для оценки степени неравномерности распределения тока на поляризованной поверхности используют отношения экстремальных значений плотности тока на покрываемой поверхности: $K_u = J_{max}/J_{min}$ (критерий Иванова) и $K_k = J_{min}/J_{сред}$ (критерий Каданера), служащие количественной мерой влияния на равномерность распределения тока по поверхности катода различных факторов в процессе электроосаждения. При этом влияние каждого фактора оценивают степенью изменения критерия. Например, показатель рассеивающей способности электролитов, измеренный с помощью ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами, представляет собой отношение

$$T = \frac{K_u^1 - K_u^2}{K_u^1} 100, \% , \quad (1)$$

построенное с использованием критерия Иванова и, определенного для двух условий: в отсутствие поляризации катода (K_u^1) и при ее учете (K_u^2), то есть применительно к первичному и вторичному распределению тока.

Выражения, аналогичные (1), применяют также при исследовании эффективности приспособлений, предназначенных для повышения равномерности покрытий:

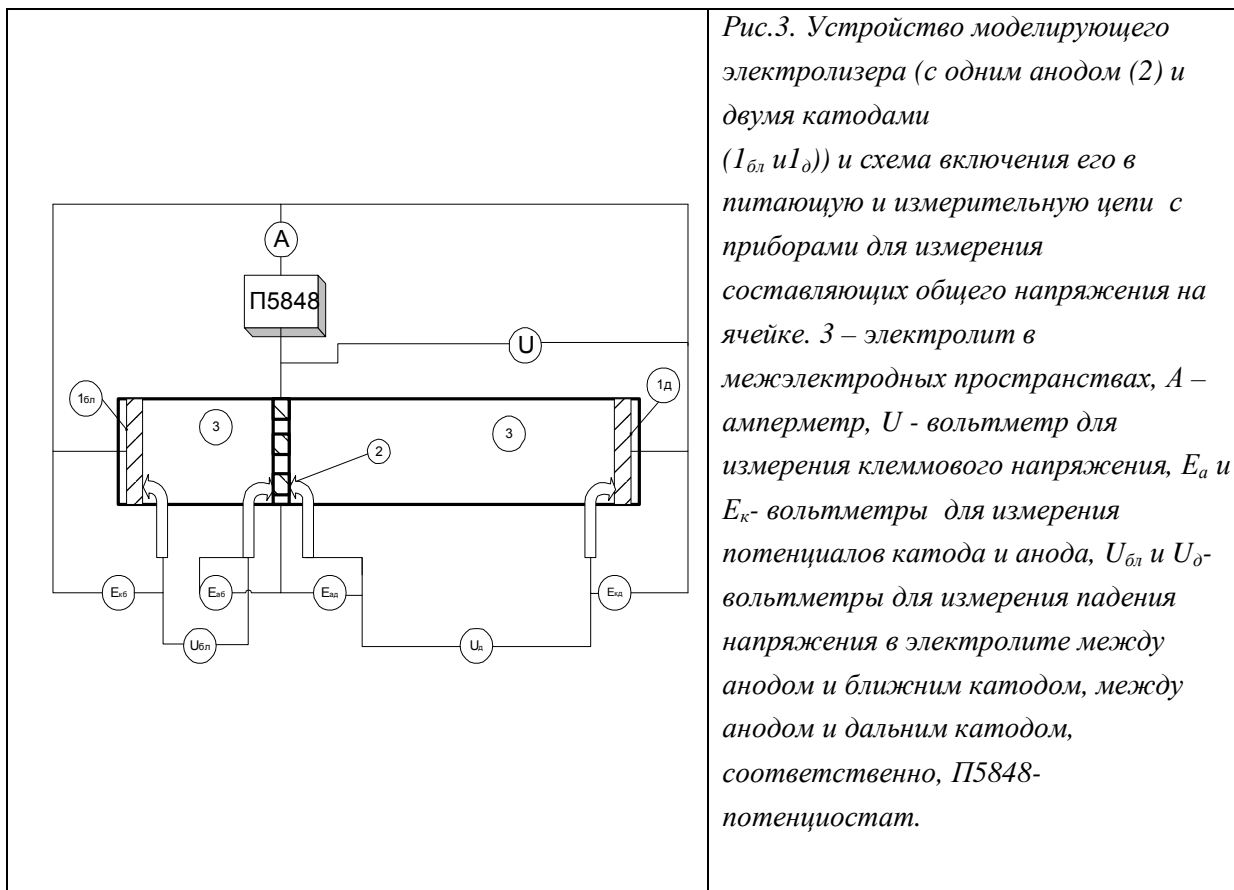
$$\mathcal{E}_{np} = \frac{K_u^1 - K_u^2}{K_u^1} 100, \% . \quad (2)$$

В этом случае выражение критерия Иванова K_u^1 и K_u^2 строят как отношение экстремальных значений плотности тока на поверхности в исходной ситуации и при использовании приспособления, предназначенного для улучшения равномерности распределения тока, соответственно. Так можно оценить эффективность проводящего и непроводящего экранов, биполярного электрода и дополнительных анодов, являющихся элементами подвесочных устройств, предназначенных для этой цели. Если для моделирования таких устройств используется ячейка с разноудаленными плоскопараллельными электродами, значения критерия Иванова K_u^1 и K_u^2 находят как отношение токов на разноудаленных катодах ячейки J_b и J_d .

Электрическая схема установки для проведения прямых измерений показателя эффективности приспособления \mathcal{E}_{np} , состоит из двух цепей: поляризующей и измерительной. Поляризующую цепь собирают, включая в качестве источника питания потенциостат, работающий в гальваностатическом режиме. С помощью вольтметра потенциостата измеряют напряжение на отдельных участках изучаемого электролизера. В качестве электрода сравнения в измерительной цепи применяется хлорсеребряный стандартный электрод с потенциалом 0,201 В.

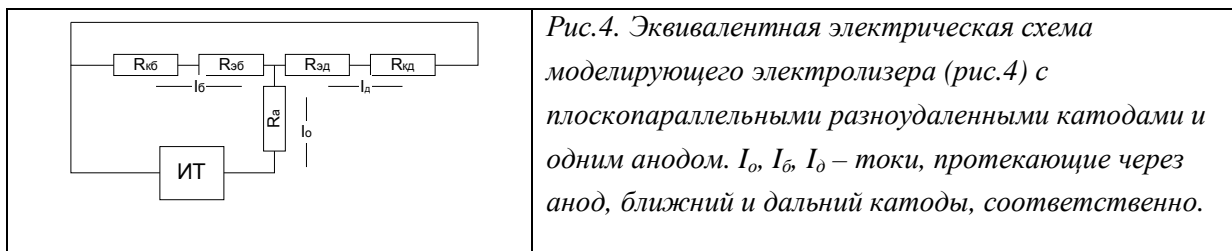
При измерении электродного потенциала капилляр электролитического ключа электрода сравнения должен быть плотно прижат к центру погруженной части электрода; для достижения стационарного значения потенциала требуется выдержка в течение 1-2 мин.

Данные, полученные в результате непосредственных замеров, заносят в таблицу, столбцы которой именуют в соответствии с обозначениями измеряемых величин на рис. 3.



На основании таблицы экспериментальных данных в пакете *Excel* получают поляризационные диаграммы (ПД-портреты) электролизера при моделировании процессов цинкования, проводимых с использованием разных электролитов или приспособлений для улучшения равномерности покрытий. Поляризационные диаграммы, на которых представлены значения измеренных величин, дополняют расчетными величинами, позволяющими провести анализ взаимосвязи между компонентами общего напряжения электролизера и распределением тока между ближним и дальним катодами.

На ПД-портрете следует обратить внимание на поведение перфорированного анода в электролизере при использовании разных электролитов. Появление разности потенциалов на разных сторонах анода является свидетельством отклонений ячейки от идеальности по сравнению с ее эквивалентом (рис. 4). При сопоставлении собственных результатов с литературными данными нужно учесть, что «чужие» данные могут быть представлены в другой шкале электродных потенциалов. Для приведения электродных потенциалов к водородной шкале требуется учитывать потенциал хлорсеребряного электрода сравнения, равный 0,201 В.



Упражнение. Познакомьтесь с влиянием плотности тока на составляющие напряжения на клеммах электролизера и на показатель рассеивающей способности электролитов цинкования.

Опыт (на модели) проводят при значениях плотности тока от 50 до 650 A/m^2 , изменяя ее с шагом 50 A/m^2 . Температура комнатная. В качестве катодов используют стальные пластины, изолированные с нерабочей стороны, в качестве анодов - цинковые перфорированные пластины с разной степенью перфорации. По результатам измерений, проведенных в соответствии с рис.1, для каждой комбинации электродов на одном графике строят поляризационные кривые и зависимости всех измеренных значений составляющих общего напряжения на клеммах электролизера, то есть строят ПД-портреты электрохимического объекта (см. рис.2).

Контрольные вопросы

1. Дайте Ваше определение современного содержания термина «гальванотехника».
2. Приведите классификацию покрытий, используемых в промышленности.
3. Обоснуйте выбор металлов для покрытий. Опишите альтернативные методы нанесения металлических покрытий.
4. Сравните основные процессы электрохимических покрытий. Преимущества и недостатки электрохимического метода.
5. Электрохимические покрытия при погружении и альтернативные методы для локальных покрытий.
6. Классификация процессов покрытий по характеру токоподвода.
7. Характер траекторий материальных потоков внутри гальванической установки.
8. Классификация покрытий по стоимости металлов, используемых для защитных и функциональных целей.
9. Учет природы металлов основы при выборе покрытий.
10. Учет особенностей конструкций покрываемых деталей при нанесении покрытия.
11. Негативные проявления процессов гальванопокрытий.
12. Покажите, как на основе проведенных измерений определить параметры режима ванны цинкования заданных размеров (ток и напряжение на клеммах).

13. Покажите, как на основе проведенных измерений определить удельное сопротивление электролита.
14. Продемонстрируйте, как на основе проведенных измерений построить поляризационную диаграмму технического объекта с другими геометрическими параметрами.
15. Проанализируйте конструкции подвесочных устройств, укажите назначение элементов конструкций, обоснуйте выбор материалов для их изготовления.
16. Проанализируйте конструкции анодных корзин для ванн цинкования, укажите назначение элементов конструкций, обоснуйте выбор материалов для их деталей.
17. Покажите, как влияет выбор положения непроводящего экрана в межэлектродном пространстве на распределение тока по поверхности подвески.
18. Продемонстрируйте, как определить на ПД-портрете ток в цепи гальванической ванны при изменении площади поверхности подвески.
19. Покажите на ПД-портрете, как влияет сопротивление электролита на ток, протекающий через гальваническую ванну (при фиксированном значении напряжения на ее клеммах).
20. Покажите на схеме пример использования дополнительного анода для нанесения гальванического покрытия на поверхность детали, имеющей форму стакана.
21. Покажите на ПД-портрете, как влияют параметры дополнительного анода и сопротивление электролита внутри детали, имеющей форму стакана, на ток, протекающий через гальваническую ванну при фиксированном значении напряжения на ее клеммах.

В выводах кратко суммируют результаты проведенных опытов, измерений и моделирования, а также дают оценку эффективности технологии цинкования с использованием выбранных электролитов.

Рекомендуемая литература

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Металлургия, 1963.-382с.
2. Ильин В.С. Цинкование. –М.: Металлургия, 1989.-97с
3. Люблинский Е.Я. В.С. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987.-97с
4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука, 1960.-206с
5. Руководящие указания (инструкция) по применению анодной электрохимической защиты технологических аппаратов от коррозии. –М.: Минхимпром СССР, 1977.-33с

Работа 2. Электрохимическое меднение

Цель работы

- ознакомление с процессом электрохимического меднения на подвесках, влиянием состава электролита и режима электролиза на качество покрытий, структуру, выход по току металла, а также электрическими характеристиками гальванической ванны на лабораторной модели,

- ознакомление с приемами проведения расчетов некоторых важных параметров технического объекта на основе моделирования.

Работа состоит в ознакомлении с процессами получения медных покрытий из ряда стандартных электролитов, некоторыми свойствами получаемых осадков, а также в экспериментальном определении параметров электрохимической системы, включающей медные плоские электроды в стандартных (по ГОСТ 9.305-84) электролитах, предназначенных для нанесения медных гальванопокрытий. При этом измеряют ток в поляризующей цепи и потенциалы обоих электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке. На основе экспериментальных данных, полученных на модели гальванической ванны меднения, проводят расчеты для установления ряда свойств электролитов (рассеивающей способности) и характеристик ванн меднения с заданными размерами.

Электролитическое меднение является широко применяемой операцией во всех отраслях машиностроения, приборостроения, в гальваностегии и гальванопластике. Осадки меди в гальванотехнике используют как в форме самостоятельных технологических слоев, так и в составе многослойных покрытий. В производстве печатных плат медные осадки используют в качестве проводящих элементов.

Тонкослойные медные покрытия применяют для защиты стальных изделий от цементации, для повышения электропроводности, а также как промежуточный слой на заготовках из стали, цинка, цинковых и алюминиевых сплавов перед нанесением никелевого, хромового, серебряного и других видов покрытия для лучшего сцепления с основой или для повышения защитной способности покрытия.

Толстослойные медные осадки применяют в производстве гальванопластических изделий (с использованием металлических и неметаллических форм - в полиграфии, при изготовлении барельефов, труб, волноводов и т.п.).

В настоящее время для электроосаждения меди разработано большое количество электролитов. В ГОСТ 9.305-84 представлены несколько электролитов электрохимического меднения.

Особенно широко используются сернокислые электролиты ввиду дешевизны, доступности и химической стабильности исходных основных компонентов. Введение в эти электролиты добавок и использование нестационарных методов электролиза дают возможность нанесения из сернокислых электролитов качественного, хорошо сцепленного с основой покрытия, значительно интенсифицировать процесс электроосаждения и в широких пределах изменять физико-механические свойства гальванического слоя металла, не прибегая к использованию дефицитных солей. Достаточно широко применяют в производстве также комплексные электролиты, среди которых особенное место принадлежит цианидным электролитам, которые позволяют без осложнений получать хорошо сцепленные с основой покрытия на деталях из стали, алюминия и других более активных, чем медь металлов. Считается, что наибольший интерес в качестве альтернативы токсичным цианидным электролитам (несмотря на дефицит компонентов) могут представлять пирофосфатные электролиты меднения, что связано с их относительной малотоксичностью, повышенной рассеивающей способностью и возможностью непосредственного (без промежуточных подслоев) меднения сталей.

В литературе можно встретить сведения об электроосаждении меди из электролитов на основе неводных растворителей, но пока не показаны преимущества в свойствах полученных из них осадков. Важно также, что при использовании органических сред проблематична возможность существенной интенсификации процесса электроосаждения и не маловажными в этом случае становятся вопросы стоимости электролитов и безопасности работы с ними¹.

Методика проведения работы

Опыты проводят в электролитах, составы которых указывает преподаватель.

Электролиз проводят в прямоугольном сосуде из органического стекла вместимостью около 0,5 дм³. В сосуд у его противоположных стенок устанавливают медный анод и стальной катод.

¹ Шпак И.Е. Электролиты для гальванического меднения. Обзоры по электронной технике. М.: ЦНИИ «Электроника». 1989. 75 с.

Подготовку поверхности катодов перед покрытием проводят по стандартной методике. На стальные катоды необходимо предварительно провести осаждение никеля (3-5 мкм). Осаждение меди на никелированные стальные катоды, а также поляризационные измерения проводят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 6.

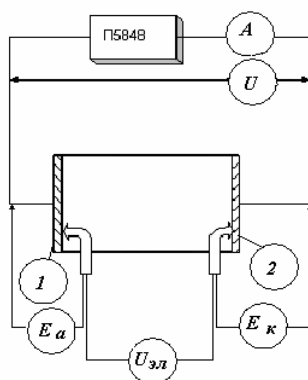


Рис.6. Схема измерений в ячейке при получении ПД-портрета гальванической операции: 1, 2 – электроды ячейки; E_a , E_k , $U_{эл}$ -измеряемые величины.

Применение потенциостата для гальваностатической поляризации позволяет определять выход по току на основе достаточно точного определения продолжительности поляризации. Количество осажденного металла при этом может быть найдено по результатам измерения толщины осадка, например, кулонометрическим методом. При проведении опытов в электролите никелирования следует соблюдать особую осторожность, так как в этом случае приходится работать с концентрированным раствором медных солей, которые у некоторых людей могут вызывать аллергическую реакцию.

Опыт 1. Определить качество медных покрытий в зависимости от катодной плотности тока и установить верхний предел допустимой плотности тока в кислом сульфатном и этилендиаминовом электролитах.

Температура электролитов около 20 °С. Плотность тока на катоде: 100, 200, 300, 400, 500 А/м². Допустимой считают такую плотность тока, при которой покрытия получают светлыми, плотными, гладкими, без дендритов и «подгаров». Качество покрытия оценивают на основании визуального внешнего осмотра, или при увеличении объекта. Электролиз ведут в течение промежутка времени, достаточного для получения около 10-15 мкм покрытия из расчета в предположении 100 % выхода по току (условно).

Образцы медных покрытий, полученных при всех режимах, используют для оценки выхода по току (для этого на каждом образце измеряют толщину

слоя осадка). На каждом образце измеряют также коррозионный потенциал под каплей индикаторного раствора.

Опыт 2. Сравнить кроющую способность электролита при трех значениях плотности тока. Образцы для покрытия изготавливают из тонкой латунной ленты, согнув ее в виде трубки, диаметром 10 мм и длиной 50-70 мм и завешивают в электролизер в вертикальном положении. Продолжительность электролиза рассчитывают, исходя из средней толщины покрытия 5 мкм, учитывая внешнюю и внутреннюю поверхности образцов. После окончания электролиза и промывки образцов производят визуальный осмотр покрытия и дают качественную оценку кроющей способности.

Опыт 3. Получить электрические характеристики сравниваемых процессов меднения. Все значения величин, измеренные в соответствии с рис.6, заносят в таблицу и используют в дальнейшем для построения поляризационной диаграммы (с использованием графопостроителя пакета *Excel*) изучаемого объекта (пример диаграммы см. на рис.7). Потенциалы электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке измеряют с использованием лабораторных электродов сравнения (х.с.э.) и предназначенного для этой цели блока потенциостата П5827 (или П5848).

Обработка опытных данных

Для выполнения второй части учебной работы - *расчета некоторых важных параметров технического объекта на основе результатов проведенного моделирования*, используя полученные экспериментальные данные, решают следующие три задачи:

1. Строят поляризационную диаграмму ванны меднения с заданными (преподавателем) геометрическими характеристиками (размеры подвески и межцентровое расстояние), и находят на диаграмме требуемые электрические характеристики: поляризующий ток (при заданной преподавателем площади поверхности покрываемых на подвеске деталей и стандартном значении плотности тока для рассматриваемого процесса меднения).

2. Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение показателя рассеивающей способности электролита меднения.

3. Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение параметров приспособления, которое может быть использовано для улучшения

равномерности получаемых покрытий. В качестве элемента такого приспособления может быть использован, в частности, дополнительный анод.

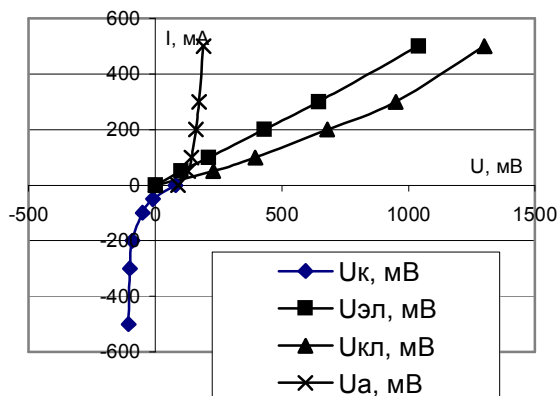


Рис.7. Пример поляризационной диаграммы, полученной при измерениях с кислым электролитом меднения в моделирующем электролизере с одним анодом и катодом. Обозначения на кривых соответствуют потенциалу катода, потенциалу анода, падению напряжения в межэлектродном промежутке, а также на клеммах моделирующего электролизера.

Задача 1. Познакомиться с влиянием плотности тока на составляющие напряжения на клеммах электролизера и на показатель рассеивающей способности кислых электролитов меднения.

Опыт проводят при значениях плотности тока от 50 до 650 изменяя ее с шагом 50 A/m^2 . Температура комнатная. Используют стальные предварительно никелированные пластины в качестве катодов, изолированные с нерабочей стороны, и медные перфорированные пластины с разной степенью перфорации в качестве анодов.

В каждом случае измеряют потенциалы электродов при тех же плотностях тока, что и в **задаче 1**. По результатам измерений, проведенных для каждой комбинации электродов на одном графике, строят поляризационные кривые и зависимости всех измеренных значений составляющих общего напряжения на клеммах электролизера, то есть строят ПД-портреты электрохимического объекта.

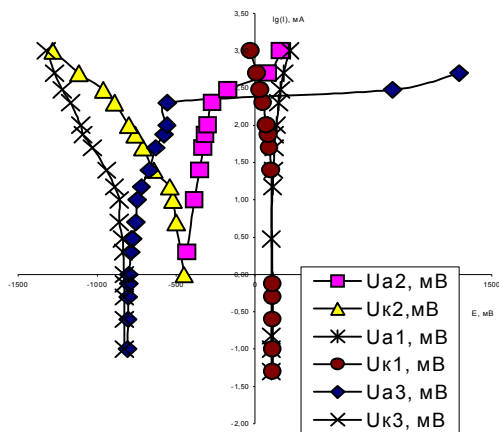


Рис.8. Поляризационные кривые электроосаждения меди в кислом (1), этилендиаминовом (2) и цианидном (3) электролитах в тафелевых координатах.

Контрольные вопросы

1. Критерии прогрессивности технологического процесса нанесения защитных металлических покрытий.
2. Выбор электролитов для электроосаждения металлов при проектировании технологических процессов.
3. Области использования гальванопластики в приборостроении.
4. Области использования гальванопластики в машиностроении.
5. Содержание терминов гальванопластика и электроформование.
6. Изготовление абразивного инструмента методами гальванопластики.
7. Преимущества гальванопластики и электроформования, как технологических процессов формообразования.
8. Недостатки гальванопластики, как технологического процесса.
9. Угловое ослабление- природа явления и следствия для практики.
10. Предпочтительные области применения гальванопластики.
11. Факторы, определяющие технико-экономическую эффективность электроформования.
12. Этапы подготовки форм в гальванопластике.
13. Основные стадии изготовления изделий методом электроформования.
14. Требования к материалам форм в гальванопластике.
15. Принципы конструирования форм в гальванопластике.
16. Современное содержание термина гальванотехника.
17. Классификация покрытий, используемых в промышленности.
18. Выбор металлов для покрытий. Альтернативные методы нанесения металлических покрытий.
19. Основные процессы электрохимических покрытий. Преимущества и недостатки электрохимического метода.

Рекомендуемая литература

6. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Металлургия, 1963.-382с.
7. Ильин В.С. Цинкование. –М.: Металлургия, 1989.-97с
8. Люблинский Е.Я. В.С. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987.-97с
9. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука, 1960.-206с
10. Руководящие указания (инструкция) по применению анодной электрохимической защиты технологических аппаратов от коррозии. –М.: Минхимпром СССР, 1977.-33с

Р а б о т а 3. Электрохимическое никелирование

Цель работы

-ознакомление с процессом электрохимического никелирования на подвесках, влиянием состава электролита и режима электролиза на качество покрытий, структуру, выход по току металла, а также электрическими характеристиками гальванической ванны на лабораторной модели,

- ознакомление с приемами проведения расчетов некоторых важных параметров технического объекта на основе моделирования.

Работа состоит в ознакомлении с процессами получения никелевых покрытий из ряда стандартных электролитов, некоторыми свойствами получаемых осадков, а также в экспериментальном определении параметров электрохимической системы, включающей никелевый и стальной плоские электроды в стандартных (по ГОСТ 9.305-84) электролитах, предназначенных для нанесения никелевых гальванопокрытий. При этом измеряют ток в поляризующей цепи и потенциалы обоих электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке. На основе экспериментальных данных, полученных на модели гальванической ванны никелирования, проводят расчеты для установления ряда свойств электролитов (рассеивающей способности) и характеристик ванн никелирования с заданными размерами.

Для получения никелевых осадков в зависимости от из назначения применяют сульфатно-хлоридные, сульфаматные, борфторидные, хлоридные и др. электролиты. Наибольшее масштабы использования имеют сульфатно-

хлоридные электролиты, применяемые для получения никелевых покрытий на заготовки из разных металлов непосредственно или через промежуточные слои.

Электроосаждение никеля из всех электролитов происходит при значительной катодной и анодной поляризации.

Катодный и анодный процессы очень чувствительны к концентрации ионов водорода, которая должна соответствовать pH 2,8-5,8. На катоде одновременно с никелем всегда выделяется водород. С уменьшением значения pH в объеме раствора (pH_0) выход по току никеля падает, при повышенных значениях pH_0 составляет 95-96%. Из-за диффузионных ограничений по ионам гидроксония значение pH в прикатодном слое (pH_s) выше, чем pH_0 , и может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. Последние могут включаться в катодный осадок и влиять его свойства. Для поддержания постоянства pH и предотвращения образования гидроксида никеля в прикатодном слое в электролит никелирования вводят добавки, сообщающие ему буферные свойства, например борную кислоту. Более эффективными буферными добавками являются некоторые насыщенные дикарбоновые кислоты, такие, как янтарная кислота $(CH_2)_2(COOH)_2$ или ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

Для никелирования при повышенных катодных плотностях тока применяют электролиты (содержащие эффективные буферные добавки) с низким значением pH_0 (2,0-3,5) при повышенной температуре (50-60 °C) и перемешивании электролита.

Для увеличения электропроводимости электролитов никелирования вводят соли щелочных металлов, но при высоких плотностях тока они могут быть причиной ухудшения качества никелевого осадка из-за увеличения подщелачивания прикатодного слоя.

Выход по току никеля кроме кислотности электролита зависит от природы буферной добавки и температуры - возрастает с повышением последней.

Важной особенностью анодного процесса - легкая пассивируемость никелевых анодов. Ее можно устранить, повышая концентрацию ионов водорода в растворе. Однако это приводит к снижению катодного выхода по току никеля. Поэтому обычно для активирования анодов в электролит вводят хлорид-ион в виде $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ или $NaCl$.

В присутствии специальных добавок в электролите можно получать блестящие никелевые осадки непосредственно из электролита без последующей полировки. Кроме блескообразующих добавок, получили широкое применение

специальные выравнивающие органические добавки, влияющие на микрорельеф электроосажденной поверхности.

Для устранения питтинга к электролиту никелирования добавляют поверхностно-активные вещества типа смачивателей, например лаурилсульфат натрия, добавку НИА-1 и другие.

Электролиты никелирования очень чувствительны к загрязнениям примесями некоторых металлов, таких, как медь, цинк, железо, свинец, вредное влияние которых сказывается уже при очень малом содержании их в растворе. Медь как более электроположительный металл выделяется на катоде при больших значениях потенциала, чем никель. Но так как концентрация меди в электролите мала, разряд ионов меди происходит на предельном токе, осадки получают губчатыми. Поэтому концентрация меди в электролите никелирования не должна превышать $0,01 \text{ г/дм}^3$. От ионов меди электролит можно очистить проработкой постоянным током при низкой катодной плотности тока и повышенной кислотности раствора.

Аналогичное явление наблюдается при попадании в электролит цинка, который является причиной образования на катоде губчатых осадков в виде черных пятен и полос. Предельно допустимая концентрация цинка около $0,007 \text{ г/дм}^3$.

Для покрытия мелких деталей при электрохимическом никелировании, так же как и при цинковании, широко применяют ванны, оснащенные качающимися или вращающимися барабанами или колоколами.

Для целей повышения поверхностной прочности изделий применяют композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля с включениями частиц второй фазы, роль которой выполняют оксиды, карбиды, нитриды и другие соединения металлов, например КЭП никель-карбид кремния с размером частиц второй фазы 3- 10 $\mu\text{м}$. Такие покрытия имеют повышенные значения микротвердости, предела прочности, износостойкости, а также защитной способности.

Методика проведения работы

Опыты проводят в электролитах, составы которых указывает преподаватель. Перед началом электролиза с помощью *pH*-метра определяют кислотность исследуемых электролитов. Если необходимо, электролиты подкисляют до указанных значений *pH* добавлением 1 н. раствора серной кислоты, а в некоторые электролиты - концентрированной соляной кислоты; подщелачивание производят - карбонатом никеля при нагревании с последующим фильтрованием. После электролиза снова определяют кислот-

ность электролитов. В процессе электролиза контролируют температуру электролитов.

Электролиз проводят в прямоугольном сосуде из органического стекла вместимостью около $0,5 \text{ дм}^3$. В сосуд у его противоположных стенок устанавливают никелевый анод и стальной катод.

Подготовку поверхности катодов перед покрытием проводят по стандартной методике. Осаждение никеля на стальные катоды, а также поляризационные измерения проводят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Применение потенциостата для гальваностатической поляризации позволяет определять выход по току на основе достаточно точного определения продолжительности поляризации. Количество осажденного никеля при этом может быть найдено по результатам измерения толщины осадка, например, кулонометрическим методом. *При проведении опытов в электролите никелирования следует соблюдать особую осторожность, так как в этом случае приходится работать с концентрированным раствором никелевых солей, которые у многих вызывают аллергическую реакцию.*

Опыт 1. Определить выход по току и качество никелевых покрытий в зависимости от катодной плотности тока и установить верхний пределы допустимой плотности тока в сульфатно-хлоридном электролите.

Температура электролитов около $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Плотность тока на катоде: 100, 200, 300, 400, 500 А/м^2 . Допустимой считают такую плотность тока, при которой покрытия получаются светлыми, плотными, гладкими, без дендритов и «подгаров». Качество покрытия оценивают на основании визуального внешнего осмотра, или при увеличении объекта. Электролиз ведут в течение промежутка времени, достаточного для получения около 10-15 мкм покрытия из расчета в предположении 100 % выхода по току (условно).

Образцы никелевых покрытий, полученных при всех режимах, используют для оценки выхода по току (для этого на каждом образце измеряют толщину слоя осадка). На каждом образце измеряют также коррозионный потенциал под каплей индикаторного раствора.

Опыт 2. Сравнить кроющую способность электролита при трех значениях плотности тока. Образцы для покрытия изготавливают из тонкой стальной (медной или латунной) ленты, согнув ее в виде трубки, диаметром 10 мм и длиной 50-70 мм и завешивают в электролизер в вертикальном положении. Продолжительность электролиза рассчитывают, исходя из средней толщины покрытия 5 мкм , учитывая внешнюю и внутреннюю поверхности образцов.

После окончания электролиза и промывки образцов производят визуальный осмотр покрытия и дают качественную оценку кроющей способности.

Опыт 3. Получить электрические характеристики сравниваемых процессов хромирования. Все значения величин, измеренные в соответствии с рис.1, заносят в таблицу и используют в дальнейшем для построения поляризационной диаграммы (с использованием графопостроителя пакета *Excel*) изучаемого объекта (пример диаграммы см. на рис.9). Потенциалы электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке измеряют с использованием лабораторных электродов сравнения (х.с.э.) и предназначенного для этой цели блока потенциостата П5827 (или П5848).

Опыт 4. Проверить вредное влияние примесей в электролите на качество покрытия.

К 100 см³ электролита никелирования добавляют 3—5 см³ 0,1 н. раствора $CuSO_4$. Электролиз проводят при плотности тока 100 А/м² в течение 15-20 мин с применением медной пластины в качестве катода. Сравнивают внешний вид покрытия с покрытиями, полученными из того же электролита, но в отсутствие примеси меди в электролите.

Опыт 4. Проверить вредное влияние примесей цинка в электролите никелирования на качество покрытия.

К 100 см³ электролита никелирования добавляют 3—5 см³ 0,1 н. раствора $ZnSO_4$. Электролиз проводят при плотности тока 100 А/м² в течение 15-20 мин с применением медной пластины в качестве катода. Сравнивают внешний вид покрытия с покрытиями, полученными из того же электролита, но в отсутствие примеси меди в электролите.

Обработка опытных данных

Для выполнения второй части учебной работы - *расчета некоторых важных параметров технического объекта на основе результатов проведенного моделирования*, используя полученные экспериментальные данные, решают следующие три задачи:

1. Строят поляризационную диаграмму объекта с заданными (преподавателем) геометрическими характеристиками, и находят на диаграмме требуемые электрические характеристики: поляризующий ток (при заданной преподавателем площади поверхности покрываемых на подвеске деталей и стандартном значении плотности тока для рассматриваемого процесса никелирования).

2. Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение показателя рассеивающей способности электролита.

3. Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение параметров приспособления, которое может быть использовано для улучшения равномерности получаемых покрытий. В качестве элемента такого приспособления может быть использован, в частности, дополнительный анод.

Задача 1. Познакомиться с влиянием плотности тока на составляющие напряжения на клеммах электролизера и на показатель рассеивающей способности стандартных электролитов никелирования.

Опыт проводят при значениях плотности тока от 50 до 650 изменяя ее с шагом 50 A/m^2 . Температура комнатная. Используют стальные пластины в качестве катодов, изолированные с нерабочей стороны, и никелевые перфорированные пластины с разной степенью перфорации в качестве анодов.

В каждом случае измеряют потенциалы электродов при тех же плотностях тока, что и в **задаче 1**. По результатам измерений, проведенных для каждой комбинации электродов на одном графике, строят поляризационные кривые и зависимости всех измеренных значений составляющих общего напряжения на клеммах электролизера, то есть строят ПД-портреты электрохимического объекта.

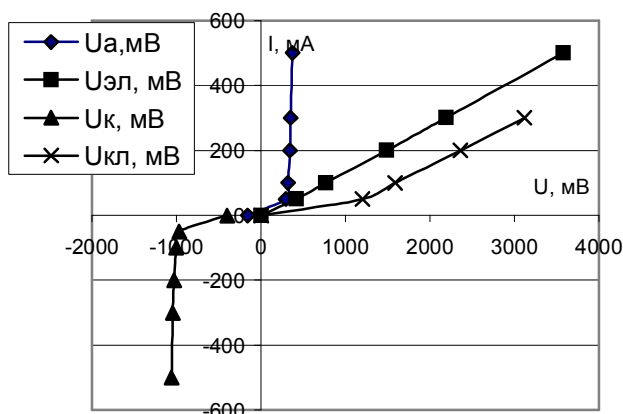


Рис.9. Пример поляризационной диаграммы, полученной при измерениях с сульфатно-хлоридным электролитом никелирования в моделирующем электролизере с одним анодом и катодом. Обозначения на кривых соответствуют потенциалу катода, потенциалу анода, падению напряжения в межэлектродном промежутке, а также на клеммах моделирующего электролизера.

Контрольные вопросы

1. Электрохимические покрытия при частичном погружении и альтернативные методы для локальных покрытий.
2. Классификация процессов покрытий по характеру токоподвода.
3. Характер траекторий материальных потоков внутри гальванической установки.
4. Классификация покрытий по стоимости металлов, используемых для защитных и функциональных целей.
5. Учет природы металлов основы при выборе покрытий.
6. Учет особенностей конструкций покрываемых деталей при нанесении покрытия.
7. Негативные проявления процессов гальванопокрытий.
8. Покажите, как на основе проведенных измерений определить параметры режима ванны никелирования заданных размеров (ток и напряжение на клеммах).
9. Покажите, как на основе проведенных измерений определить удельное сопротивление электролита никелирования.
10. Продемонстрируйте, как на основе проведенных измерений построить поляризационную диаграмму гальванической ванны никелирования с другими геометрическими параметрами.
11. Проанализируйте конструкции подвесочных устройств, укажите назначение элементов конструкций, обоснуйте выбор материалов для их изготовления.
12. Проанализируйте конструкции анодных корзин для ванн никелирования, укажите назначение элементов конструкций, обоснуйте выбор материалов для их деталей.
13. Покажите, как влияет выбор положения непроводящего экрана в межэлектродном пространстве на распределение тока по поверхности деталей, находящихся на подвеске.
14. Продемонстрируйте, как определить на ПД-портрете ток в цепи гальванической ванны при изменении площади поверхности подвески.
15. Покажите на ПД-портрете, как влияет сопротивление электролита на ток, протекающий через гальваническую ванну при фиксированном значении напряжения на ее клеммах.
16. Покажите на схеме пример использования дополнительного анода для нанесения гальванического покрытия на поверхность детали, имеющей форму стакана.
17. Покажите на ПД-портрете, как влияют параметры дополнительного анода и сопротивление электролита внутри детали, имеющей форму стакана, на ток, протекающий через гальваническую ванну при фиксированном значении напряжения на ее клеммах.

Работа 4. Электрохимическое хромирование

Цель работы

-ознакомление с процессом электрохимического хромирования на подвесках, влиянием состава электролита и режима электролиза на качество покрытий, структуру, выход по току металла, а также электрическими характеристиками гальванической ванны на лабораторной модели,

- ознакомление с приемами проведения расчетов некоторых важных параметров технического объекта на основе моделирования.

Работа состоит в ознакомлении с процессами получения хромовых покрытий из стандартных электролитов, некоторыми свойствами получаемых осадков, а также в экспериментальном определении электрических параметров электрохимической системы, включающей стальной и свинцовый плоские электроды в стандартных (по ГОСТ 9.305-84) электролитах, предназначенных для нанесения хромовых гальванопокрытий. При этом измеряют ток в поляризующей цепи, потенциалы обоих электродов, падение напряжения в межэлектродном промежутке и клеммовое напряжение на электролизере. На основе экспериментальных данных, полученных на модели гальванической ванны хромирования, проводят расчеты для установления ряда свойств электролитов (показателей рассеивающей способности), характеристик ванны хромирования с заданными размерами, а также оценивают эффективность приспособления, предназначенного для повышения равномерности получаемых хромовых покрытий (тип приспособления задает преподаватель).

Хромовые осадки обладают широким спектром свойств. По цветовой гамме можно выделить белые, серые, черные и цветные осадки хрома. Чаще других используют осадки, имеющие высокую отражательную способность, сохраняющуюся в течение многих лет в условиях эксплуатации. Черные хромовые покрытия, состоящие в основном из гидроксидов, оксидов и гидроксида хрома, применяют для получения на поверхности слоя с низкой отражательной способностью, например в оптическом приборостроении, для защитно-декоративной отделки. Их можно применять также для отделки поверхностей светопоглощающих элементов преобразователей солнечной энергии. Эти покрытия, которые можно наносить на углеродистые и нержавеющие стали, медные, никелевые, цинковые сплавы, обладают также достаточно высокой износостойкостью и защитной способностью. Цветные осадки хрома, как и осадки с особыми оптическими свойствами (например, «хром-агат») могут использоваться для решения дизайнерских задач.

Хромовые осадки имеют высокую твердость и износостойкость. Это делает полезным их применение для повышения сопротивления износу, например, разнообразного инструмента: штампов и матриц, а также деталей,

имеющих трущиеся поверхности, например поршневые кольца, штоки, гидроцилиндры и т.п.

В настоящее время основными электролитами для получения разнообразных хромовых осадков являются электролиты на основе оксида хрома(VI) (хромовый ангидрид). Однако токсичность его делает необходимыми поиски их менее токсичных альтернатив, дающих в последние годы некоторые надежды.

При электролизе раствора CrO_3 металлический осадок хрома не формируется. Происходит неполное восстановление шестивалентного хрома с образованием продуктов, имеющих промежуточные степени окисления, и выделяется водород. Хромовый металлический слой можно получить только в присутствии в электролите анионов, например SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- .

Универсальным считают электролит, имеющий соотношение концентраций ($г/дм^3$) CrO_3 и H_2SO_4 равное 100:1. Предполагается, что при электродных потенциалах отрицательнее $E = -1,0$ В ($20^\circ C$) металлический хром выделяется в результате непосредственного разряда анионов $Cr_2O_7^{2-}$ или CrO_4^{2-} по суммарной реакции: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e \rightarrow 2Cr + 7H_2O^2$.

Параллельно протекают процессы выделения водорода и образования Cr^{3+} , на которые при более положительных потенциалах затрачивается 100 % количества электричества. Показано, что в электролите постоянного состава для каждой температуры существует определенный минимум плотности тока, ниже которого формирование осадка металлического хрома не происходит³. Для хромирования применяют достаточно высокие плотности тока - в интервале 1-10 $кА/м^2$. Из-за низкого выхода металла по току электролиз происходит при высоком газонаполнении, что приводит к повышенному напряжению на клеммах ванны до 12 В. Процесс происходит с выделением значительного количества джоулевого тепла.

Выход по току хрома растет с повышением плотности тока. Поэтому электролиты хромирования имеют очень низкую рассеивающую способность. Это связано также с низкой катодной поляризуемостью.

² Катодный процесс формирования металлического осадка хрома является очень сложным и мало изученным. Считается, что он сопровождается образованием «катодной пленки», существование которой объясняет существенные отличия процесса от других. В частности, не удается хромировать детали насыпью в обычных барабанах, как это делают при цинковании, но удается хромировать поршневые кольца «в пачках», в то время как это нельзя делать при меднении или никелировании.

³ Это является причиной необычного распределения осадка на профилированной поверхности деталей и, в частности, явления «провала хрома в отверстия».

Для хромирования применяют нерастворимые аноды из свинца или его сплавов с оловом (10%) или сурьмой (6%), на которых протекают процессы выделения кислорода и окисления трехвалентного хрома до шестивалентного.

Структура и физико-механические характеристики осадков хрома при постоянном составе электролита зависят от соотношения плотности тока и температуры. Так, при хромировании в универсальном электролите по мере повышения температуры происходит переход от матовых осадков серого цвета сначала к светлым блестящим, затем к матовым молочным. Наибольший интервал плотностей тока для получения блестящих и твердых осадков соответствует в этом электролите средним температурам 40-60 °С.

Блестящие осадки хрома толщиной до 1 мкм применяют в качестве внешнего слоя традиционного трехслойного защитно-декоративного покрытия *Cu-Ni-Cr* на стали⁴. Как самостоятельное покрытие для защиты от коррозии такие осадки не очень пригодны вследствие высокой пористости. Однако это свойство в некоторых случаях используют для увеличения срока службы трущихся деталей, требующих постоянной смазки их поверхности, так как после выявления сетки трещин анодным травлением пористые осадки приобретают способность хорошо удерживать смазку.

Матовые молочные осадки, полученные при высокой температуре и пониженной плотности тока, имеют, по сравнению с блестящими осадками, меньшую твердость, но обладают и меньшей пористостью, что обеспечивает их хорошую защитную способность.

Если в состав электролита входят, кроме CrO_3 и H_2SO_4 , также $NaOH$, связывающий частично CrO_3 в тетрахромат $Na_2O \cdot 4CrO_3$, и восстановитель - сахар - для получения несколько более высокого содержания трехвалентного хрома, чем в универсальном электролите, электролит можно использовать при 20-25 °С. При плотностях тока 1-6 $кА/м^2$ получают матовые покрытия, относительно мало пористые, умеренной твердости, которые можно полировать.

Методика проведения работы

Электролиз проводят в прямоугольном сосуде из органического стекла вместимостью около 0,5 $дм^3$. В сосуд у его противоположных стенок устанавливают свинцовый анод и стальной катод.

⁴ Для повышения защитной способности многослойных покрытий медь-никель-хром хромовый слой используют в виде микропористого или микротрещиноватого, что позволяет «распределять катодный ток» на большую анодную поверхность в слое никеля. Это приводит к уменьшению плотности тока и скорости развития очагов коррозии в никелевом слое. Для получения микропористого хромового слоя его осаждение производят на слой специального композиционного никелевого покрытия, а для получения микротрещиноватого хромового слоя в электролит хромирования вводят специальные добавки.

Подготовку поверхности катодов перед покрытием проводят по стандартной методике⁵. Осаждение хрома на стальные катоды, а также поляризационные измерения проводят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Применение потенциостата для гальваностатической поляризации позволяет определять выход по току на основе достаточно точного определения продолжительности поляризации. Количество осажденного хрома при этом может быть найдено по результатам измерения толщины осадка, например, кулонометрическим методом. *При проведении опытов в электролите хромирования следует соблюдать особую осторожность, так как в этом случае приходится работать с концентрированным раствором хромовой кислоты.*

Опыт 1. Определить выход по току и качество хромовых покрытий в зависимости от катодной плотности тока и установить нижний и верхний пределы допустимой плотности тока в тетрахроматном электролите хромирования.

Температура электролитов около 20 °С. Плотность тока на катоде: 100, 200, 300, 400, 500 А/м². Допустимой считают такую плотность тока, при которой покрытия получаются светлыми, плотными, гладкими, без дендритов и «подгаров». Качество покрытия оценивают на основании визуального внешнего осмотра, или при увеличении объекта. Электролиз ведут в течение промежутка времени, достаточного для получения около 2-5 мкм покрытия из расчета в предположении 10 % выхода по току (условно).

Образцы хромовых покрытий, полученных при всех режимах, используют для оценки выхода по току (для этого на каждом образце измеряют толщину слоя осадка). На каждом образце измеряют также коррозионный потенциал под каплей индикаторного раствора.

Опыт 2. Сравнить кроющую способность электролита при трех значениях плотности тока. Образцы для покрытия изготавливают из тонкой стальной (медной или латунной) ленты, согнув ее в виде трубки, диаметром 10 мм и длиной 50-70 мм и завешивают в электролизер в вертикальном положении. Продолжительность электролиза рассчитывают, исходя из средней толщины покрытия 3 мкм, учитывая внешнюю и внутреннюю поверхности образцов. После окончания электролиза и промывки образцов производят визуальный осмотр покрытия и качественную оценку кроющей способности.

⁵ Снятие хромовых покрытий. С многократно используемых образцов хром удаляют без повреждения основы: со стали - путем его анодного растворения в электролите, содержащем 50-100 г/дм³ NaOH, при 20 °С и анодной плотности тока 1-2 кА/м² (катоды никелевые или стальные), с меди и латуни - в 5-20% растворе HCl при 20-30 °С.

Опыт 3. Получить электрические характеристики сравниваемых процессов хромирования. Все значения величин, измеренные в соответствии с рис.1, заносят в таблицу и используют в дальнейшем для построения поляризационной диаграммы (с использованием графопостроителя пакета *Excel*) изучаемого объекта (пример диаграммы см. на рис.10). Потенциалы электродов и падение напряжения в межэлектродном промежутке измеряют с использованием лабораторных электродов сравнения (х.с.э.) и предназначенного для этой цели блока потенциостата П5827 (или П5848).

Обработка опытных данных

Для выполнения второй части учебной работы - *расчета некоторых важных параметров технического объекта на основе результатов проведенного моделирования*, используя полученные экспериментальные данные, решают следующие три задачи:

1. Строят поляризационную диаграмму объекта с заданными (преподавателем) геометрическими характеристиками, и находят на диаграмме требуемые электрические характеристики: поляризующий ток (при заданной преподавателем площади поверхности покрываемых на подвеске деталей и стандартном значении плотности тока для рассматриваемого процесса хромирования).

2. Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение показателя рассеивающей способности электролита.

3. Строят поляризационную диаграмму ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами и на этой основе определяют значение параметров приспособления, которое может быть использовано для улучшения равномерности получаемых покрытий. В качестве элемента такого приспособления может быть использован, в частности, дополнительный анод.

Задача 1. Познакомиться с влиянием плотности тока на составляющие напряжения на клеммах электролизера и на показатель рассеивающей способности тетрахроматных электролитов хромирования.

Опыт проводят при значениях плотности тока от 50 до 5000 изменяя ее с шагом 100 A/m^2 . Температура комнатная. Используют стальные пластины в качестве катодов, изолированные с нерабочей стороны, и свинцовые перфорированные пластины с разной степенью перфорации в качестве анодов.

В каждом случае измеряют потенциалы электродов при тех же плотностях тока, что и в *задаче 1*. По результатам измерений, проведенных для каждой комбинации электродов на одном графике, строят поляризационные кривые и зависимости всех измеренных значений составляющих общего напряжения на клеммах электролизера, то есть строят ПД-портреты электрохимического объекта.

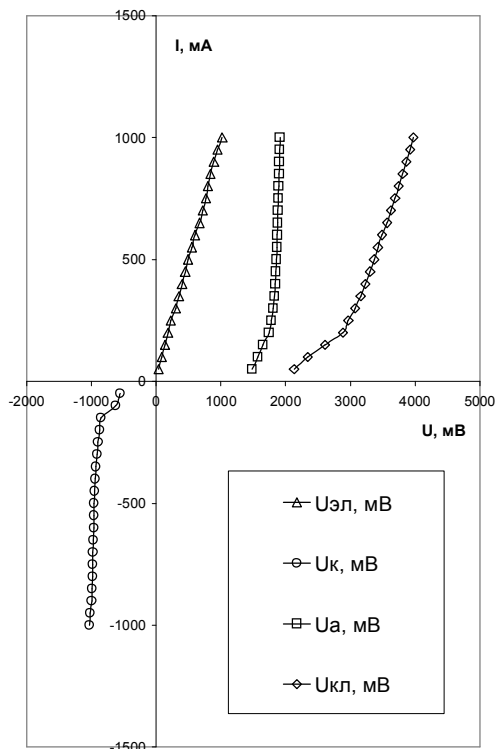


Рис.10. Пример поляризационной диаграммы, полученной при измерениях с тетрахроматным электролитом хромирования в моделирующем электролизере с одним анодом и катодом. Обозначения на кривых соответствуют потенциалу катода, потенциалу анода, падению напряжения в межэлектродном промежутке, а также на клеммах моделирующего электролизера.

Контрольные вопросы

1. Гальванотехника. Определение. Области применения.
2. Механизм процесса электрокристаллизации металлов.
3. Влияние структуры основы и электролита на структуру и свойства электроосадков.
4. Влияние режима электролиза при формировании структуры и свойств осадков (плотность тока, температура, перемешивание электролита, форма поляризующего тока).
5. Показатели качества покрытия. Способы повышения качества покрытия.

6. Операции подготовки поверхности металлических изделий перед покрытием.
7. Механические операции подготовки поверхности металлических изделий перед покрытием.
8. Оловянирование. Области использования оловянных покрытий.
9. Оловянирование. Электролиты оловянирования. Способы извлечения олова из промывных вод.
10. Покрытия драгоценными металлами. Примеры. Области применения.
11. Покрытия драгоценными металлами. Приемы извлечения драгметаллов из отработанных растворов и промывных вод.
12. Применение электроосаждения сплавов в современной технике.
13. Преимущества и недостатки неэлектролизных способов нанесения покрытий.
14. Примеры применения химической металлизации в технике.
15. Процессы химического осаждения металлов и сплавов.
16. Механизм процессов химического осаждения металлов и сплавов: контактный обмен, восстановление ионов металлов, вводимых в раствор восстановителями.
17. Преимущества и недостатки конверсионных покрытий.
18. Механизм формирования конверсионных покрытий при использовании внешнего тока и при введении в раствор окислителей.
19. Анодирование алюминия. Механизм образования и роста оксидной пленки, ее структура и свойства.
20. Конверсионные покрытия заготовок из черных, цветных металлов и заготовок с металлическими покрытиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М.: Машгиз, 1961.
2. Вагряян А.Т., Соловьева З.А. //Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1966. С.195.
3. Ващенко С.В., Солодкова Л.И., Соловьева З.А. // Электрохимия. 2000. Т.36. С.1075.