



Практикум по прикладной электрохимии

Издание третье, переработанное

Под редакцией

докт. хим. наук В. Н. КУДРЯВЦЕВА

канд. хим. наук В. Н. ВАРЫПАЕВА

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности
«Технология электрохимических производств»



Ленинград «Химия»

Ленинградское отделение

1990

ББК 541

П691

УДК 541.13(076.5)

Авторы: *Н. Г. Бахчисарайцыян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат, В. Н. Варыпаев, Р. Г. Головчанская, Г. А. Кокарев, С. С. Кругликов, Г. Н. Начинов, В. Т. Новиков, Б. А. Равдсль, Е. М. Румянцев, К. И. Тихонов, К. М. Тютина, Т. Е. Цупак, И. А. Шошина.*

П691 **Практикум** по прикладной электрохимии: Учеб. пособие для вузов/Н. Г. Бахчисарайцыян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат и др.; Под ред. В. Н. Варыпаева, В. Н. Кудрявцева.— 3-е изд., перераб.— Л.: Химия, 1990.— 304 с.: ил.
ISBN 5—7245—0508—8

Описаны более 40 работ по всем основным разделам прикладной электрохимии. Каждая из работ содержит элементы научного исследования, требующего знания теоретических основ изучаемого процесса, применения современных методов и аппаратуры. Содержание работ отвечает последним достижениям в области электрохимической технологии и смежных отраслях. В переработанное третье издание (2-е изд.— 1980 г.) включен ряд новых работ.

Для студентов и преподавателей химико-технологических и политехнических вузов. Может быть полезным инженерно-техническим и научным работникам химической, металлургической, электротехнической и других отраслей промышленности.

П $\frac{1708000000-085}{050(01)-90}$ 85—90

ББК 541

ISBN 5—7245—0508—8

© Н. Г. Бахчисарайцыян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат, В. Н. Варыпаев, Р. Г. Головчанская, Г. А. Кокарев, С. С. Кругликов, Г. Н. Начинов, В. Т. Новиков, Б. А. Равдсль, Е. М. Румянцев, К. И. Тихонов, К. М. Тютина, Т. Е. Цупак, И. А. Шошина, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее учебное пособие, как и прежние, предназначено для студентов-электрохимиков специальности 25.03 «Технология электрохимических производств» химико-технологических и политехнических вузов страны. Как и в прежних изданиях, авторы ставили своей целью отразить основное содержание курса прикладной электрохимии с учетом последних достижений в этой области.

Новое издание «Практикума по прикладной электрохимии» по сравнению с предыдущим претерпело заметные изменения. Заново написаны глава 3 «Электролиз расплавленных солей», а также работы «Электрохимическое формование», «Электрохимическое осаждение латуни и бронзы», «Электрохимическое получение цинка», «Изготовление печатных плат» и ряд других. Введено несколько новых работ («Электрохимическая размерная обработка металлов», «Электрохимическое окисление алифатических спиртов в карбоновые кислоты», «Литиевый элемент»), одновременно опущены работы, потерявшие свою актуальность. Общее число работ сокращено с 44 до 42.

Впервые на примере некоторых работ показаны возможности применения вычислительной техники. Так, оптимизация технологического режима с использованием ЭВМ предложена в работе 18, целесообразно также использовать ЭВМ в работах 1, 11 и других.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторного практикума, студент должен твердо усвоить общие правила техники безопасности при работе в электрохимической лаборатории. Ввиду важности материал по технике безопасности вынесен в отдельную главу.

Перед выполнением каждой работы рекомендуется проводить коллоквиум. К нему студент готовится, используя учебник и дополнительную монографическую литературу, список которой приведен в конце книги. Лабораторные работы предпочтительно выполнять индивидуально. В зависимости от учебного графика, а также объема и содержания работы преподаватель может изменять по своему усмотрению как технические параметры, так и число выполняемых опытов.

Книга написана преподавателями кафедр технологии электрохимических производств, главным образом Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева и Ленинградского технологического института им. Ленсовета, и соответствует учебной программе по прикладной электрохимии для студентов специальности 25.03 «Технология электрохимических производств».

Авторский коллектив по сравнению с предыдущим изданием (1980 г.) изменился. В написании работ третьего издания участвовали: Бахчисарайцыян Н. Г. (№№ 7, 13, 21), Борисоглебский Ю. В. (№№ 22—24), Буркат Г. К. (№№ 3, 9, 10, 12), Варыпаев В. Н. (№№ 25, 26, 29, 30, 32, 34—38, 40—42), Головчанская Р. Г. (№№ 14—16), Кокарев Г. А. (№№ 30, 31), Кругликов С. С. (№ 2), Начинов Г. Н. (№ 1), Новиков В. Т. (№№ 27, 28, 32, 33), Равдель Б. А. (№ 18), Румянцев Е. М. (№ 11), Тихонов К. И. (№№ 17, 39), Тютина К. М. (№№ 4, 8), Шошина И. А. (№№ 19, 20), Цупак Т. Е. (№№ 5, 6). Приложения подготовили Бахчисарайцыян Н. Г., Варыпаев В. Н., Начинов Г. Н., Цупак Т. Е. Глава 6 написана Новиковым В. Т. Авторы хранят в памяти имена редакторов первого и второго издания проф. Н. Т. Кудрявцева и проф. П. М. Вячеславова, активных участников прежних изданий проф. А. Ф. Алабышева, доц. В. А. Григора, проф. М. Я. Фиошина.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллективу кафедры технологии электрохимических производств Киевского политехнического института (заведующий кафедрой профессор В. П. Чвирук) за внимательное рецензирование и ценные критические замечания.

Глава 1

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

РАБОТА 1. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение

Качество и свойства электрохимических покрытий определяются не только структурой, но и равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. Согласно закону Фарадея, толщина d электрохимических покрытий зависит от плотности тока i , продолжительности τ электролиза и с учетом выхода по току ВТ металла и его электрохимического эквивалента g может быть вычислена по формуле:

$$d = i\tau g \text{ВТ} / \gamma. \quad (1.1)$$

Здесь γ — плотность осаждаемого металла.

Расчет по формуле (1.1) дает лишь среднюю толщину покрытия. На практике ток распределяется по поверхности электрода неравномерно, поэтому фактическая плотность тока и толщина покрытия на различных участках катода различны: на одних — больше среднего значения, на других — меньше. Это может отрицательно сказаться на свойствах покрытия, поскольку на отдельных участках его толщина может быть меньше минимально допустимой.

Распределение тока и металла по поверхности катода зависит:

от геометрических факторов — размера и формы электродов и ванны, расположения электродов относительно друг друга и стенок ванны;

от электрохимических факторов — электропроводимости электролита и характера изменения катодной поляризации и выхода по току металла с изменением плотности тока.

Различают *первичное* и *вторичное распределение тока*. Первичное зависит только от соотношения геометрических параметров электролитической ванны. Оно наблюдается при отсутствии зависимости катодной поляризации от плотности тока и одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба. Вторичное, или действительное, распределение тока отклоняется от первичного, как правило, в сторону большей равномерности.

Оно зависит от поляризуемости катода $\frac{\partial E}{\partial i}$, удельной электропроводимости раствора κ и геометрических размеров системы.

Параметром, обобщающим действие геометрических и электрохимических факторов на распределение тока, является *критерий электрохимического подобия* Δ , представляющий собой произведение $\frac{\partial E}{\partial i} \propto \frac{1}{l_0}$, где l_0 — определяющий геометрический размер системы. В геометрически подобных системах чем больше критерий электрохимического подобия, тем более равномерное распределение тока.

Способность электролита изменять первичное распределение тока называют *рассеивающей способностью РС электролита*. Обычно этот термин употребляют и для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложного профиля. Поэтому принято различать соответственно *рассеивающую способность по току* ($РС_t$) и *рассеивающую способность по металлу* ($РС_m$).

Современные представления о механизме перераспределения тока в электролитах основываются на теории полей поляризации. Рассмотрим коротко ее основные положения. При прохождении тока через электролитическую ванну в ней возникает электрическое поле. Как и любое другое электрическое поле, поле в электролитической ванне может быть охарактеризовано функцией распределения в нем потенциала, т. е. математическим уравнением, связывающим значение потенциала U электрического поля в данной точке с координатами этой точки x и y :

$$U = f(x, y). \quad (1.2)$$

В каждой данной электролитической ванне уравнение (1.2) имеет свой конкретный вид. Обычно функцию распределения потенциала в электрическом поле называют просто *потенциалом данного поля*. При отсутствии зависимости поляризации от плотности тока в электролитической ванне реализуется *первичное поле*, потенциал которого обозначается U_1 и определяется только соотношением геометрических параметров ванны. Появление на электродах поляризации, зависящей от плотности тока, можно рассматривать как появление так называемого *поля поляризации*, потенциал которого обозначается U_0 . На значение U_0 влияют геометрические параметры электролитической ванны и электрохимические характеристики электролита: электропроводимость и поляризуемость. Это поле U_0 , суммируясь с первичным полем, дает в результате реально существующее на практике *вторичное поле*, потенциал которого обозначается U_2 . Очевидно, что:

$$U_2 = U_1 + U_0.$$

Если поляризуемость стремится к бесконечности, то поле поляризации называют *предельным полем поляризации*, потен-

циал его равен U_0^∞ . Вторичное поле в этом случае называют предельным полем, потенциал которого равен U^∞ .

Рассеивающая способность электролита количественно может быть определена как отношение потенциала поля поляризации к потенциалу предельного поля поляризации:

$$PC = (U_0/U_0^\infty) \cdot 100. \quad (1.3)$$

Практически отношение (1.3) может быть найдено по первичному и вторичному распределению тока по уравнению:

$$PC_T = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^m |b_n - 1|}{\sum_{n=1}^m |a_n - 1|} \right) \cdot 100.$$

Здесь $b_n = (i_n/i_{cp})_2$ — вторичное распределение тока; $a_n = (i_n/i_{cp})_1$ — первичное распределение тока.

Заменяв $(i_n/i_{cp})_2$ на распределение металла $\Delta m_n/\Delta m_{cp}$ (Δm_n — масса покрытия на секции; Δm_{cp} — средняя масса покрытия), можно определить рассеивающую способность по металлу (PC_m).

На практике рассеивающую способность электролитов определяют по ГОСТ 9.309—86.

Цель работы — определение рассеивающей способности электролитов по стандартной методике, изучение влияния плотности тока на рассеивающую способность.

Методика проведения работы

Согласно ГОСТ 9.309—86, рассеивающую способность электролитов определяют в щелевой ячейке Молера. Щелевая ячейка (рис. 1.1) представляет собой прямоугольный сосуд, в котором анодное и катодное пространства разделены токонепроводящей перегородкой с узкой щелью с одной стороны. Преимущества щелевой ячейки перед другими ячейками сравнения: 1) катодное распределение тока в ней не зависит ни от формы, ни от расположения находящегося за щелью анода; 2) щель, играющая роль неполяризующегося анода, не вызывает концентрационных изменений в электролите. Стандартная ячейка имеет длину катода $l = 100$ мм, ширину катодного пространства $h = 42,5$ мм. В этой ячейке отношение максимальной плотности первичного распределения тока к минимальной равно 10, что позволяет исследовать рассеивающую способность электролитов в довольно широком диапазоне плотностей тока. Уравнение

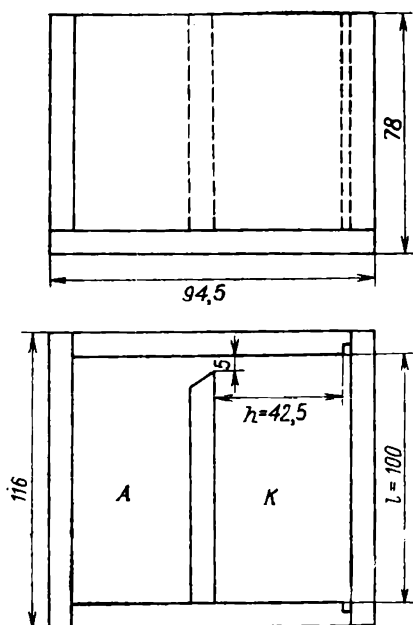


Рис. 1.1. Ячейка для измерения рассеивающей способности электролитов по ГОСТ 9.309—86:

А — анодное пространство; К — катодное пространство

для расчета рассеивающей способности (%) в этой ячейке имеет следующий вид:

$$PC = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^{10} |b_n - 1|}{6,37} \right) \cdot 100. \quad (1.4)^*$$

Распределение тока и металла определяют с помощью разборного катода. Разборный катод состоит из специального измерительного блока (см. приложение VIII) и 10 секций — пластин, изготовленных из жесткой никелевой фольги толщиной 0,2—0,3 мм. Ширина секции — 9,5 мм, длина —

125 мм. Подготовка поверхности секций перед нанесением покрытия описана в *приложении II*. После проведения предварительной подготовки катодные секции тщательно сушат и взвешивают. Затем на их нерабочую сторону наносят химически стойкий в исследуемом электролите лак**. Его следует наносить так, чтобы верхняя часть секции (около 30 мм) осталась неизолированной. Подготовленные таким образом секции помещают в измерительный блок. Необходимо тщательно следить за равномерностью прижима секций к контактам измерительного блока. Для получения качественного покрытия на всех секциях среднюю плотность тока следует выбирать, исходя из того, что действительное значение плотности тока на ближних к щели секциях катода значительно выше среднего.

Для проведения опытов собирают электрическую схему (рис. 1.2). Блок с закрепленными в нем катодными секциями 1 помещают в специальные пазы ячейки 2. В ячейку погружают предварительно протравленный и промытый анод 3, заливают подогретый при необходимости до нужной температуры электролит до уровня примерно 50 мм, ячейку закрывают крышкой и включают ток. Продолжительность электролиза выбирают, ис-

* Для пятисекционного катода в знаменателе должна стоять цифра 3,185.

** Можно применять лак следующего состава: перхлорвиниловая смола — 10 г, толуол — 30 см³, ацетон — 30 см³, этилацетат — 30 см³.

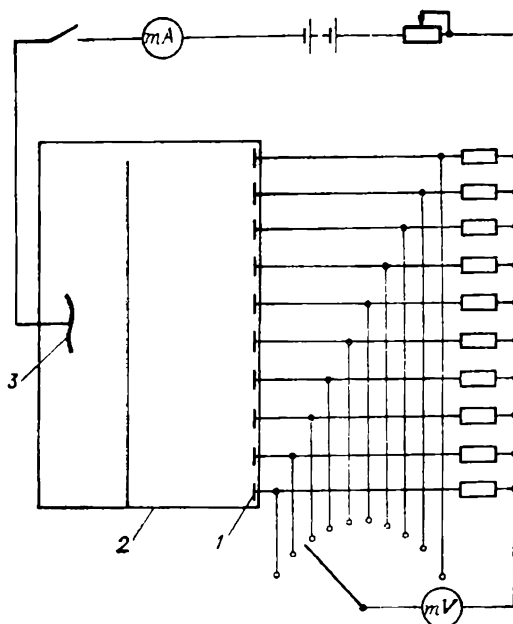


Рис. 1.2. Схема установки для определения распределения тока и металла:
1—секция катода; 2—ячейка; 3—анод

ходя из необходимости получения покрытия средней толщиной около 10 мкм. Во время электролиза температуру электролита следует поддерживать с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Распределение тока определяют в конце опыта по падению напряжения на калиброванных сопротивлениях r_k по 0,07 Ом, включенных последовательно в цепь каждой катодной секции. Численное значение этих сопротивлений невелико и не оказывает существенного влияния на характер распределения тока. Распределение металла определяют по изменению массы катодных секций за время электролиза.

По окончании электролиза выключают ток, извлекают катодные секции из измерительного блока, промывают в горячей воде, удаляют в ацетоне лак, сушат их и взвешивают.

Исследования проводят в электролитах меднения, цинкования и кадмирования, составы и режимы работы которых приведены в табл. 1.1.

В работе выполняют два указанных ниже опыта (по выбору преподавателя).

При выполнении опытов следует строго соблюдать правила работ с кислотами, щелочами и легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Травление катодных секций и анодов

Таблица 1.1
Составы исследуемых электролитов и режимы их работы

Электроды	Концентрация компонентов, г/дм ³								
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	ZnO	CdSO ₄ · $\frac{8}{3}$ H ₂ O	H ₂ SO ₄	K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	NH ₄ NO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
1	200	—	—	—	50	—	—	—	—
2	90	—	—	—	—	370	—	—	—
3	90	—	—	—	—	370	22	—	—
4*	—	200	—	—	—	—	—	20	50
5*	—	—	10	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	50	50	—	—	—	50
7*	—	—	—	50	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 1.1

Номер электролита	Концентрация компонентов, г/дм ³								pH	Температура, °C	Катодная плотность тока, А/м ²
	NaOH	(NH ₄) ₂ SO ₄	декстрин	лимеда ПБЦ-0	лимеда ПБЦ-К	ОС-20	диспергатор ПФ	уर्वотрин			
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	50—200
2	—	—	—	—	—	—	—	—	8,0—8,5	50	50—200
3	—	—	—	—	—	—	—	—	8,0—8,5	50	50—300
4*	—	—	8,0	—	—	—	—	—	3,7—4,4	25	100—400
5*	100	—	—	4—6**	4—6**	—	—	—	—	20	50—500
6	—	—	—	—	—	4,0	—	—	—	25	50—100
7*	—	250	—	—	—	1,2	100	17	5,5	30	50—150

* Электролит вложен в ГОСТ 9.35—81.

** В см³/дм³.

проводить только в вытяжном шкафу. Электрическую схему собирать только при выключенном источнике питания.

Опыт 1. Изучить распределение тока и металла и определить рассеивающую способность электролитов по току и по металлу в зависимости от состава электролита.

Опыт проводят в двух ячейках при одной рассчитанной плотности тока. Электролиты предлагает преподаватель, исходя из следующих рекомендуемых сочетаний: №№ 1 и 2, №№ 1 и 3, №№ 2 и 3, №№ 4 и 5, №№ 6 и 7. Обе ячейки включают в цепь последовательно. Ток в цепи во время опыта необходимо поддерживать постоянным. Если на первых секциях образуется губчатое покрытие, то опыт следует прекратить, катодные секции подготовить снова и повторить опыт при более низкой плотности тока. При работе с электролитами цинкования на катодные секции следует предварительно нанести медное покрытие (возможно использование медных катодных секций) и потом взвешивать их и изолировать обратную сторону.

Результаты опыта записывают в табл. 1.2. По полученным данным по уравнению (1.4) рассчитывают PC_T и PC_M .

Т а б л и ц а 1.2

Результаты опыта 1 (для одного электролита)

Состав электролита, г/дм³...; температура, °С...; площадь катода, м²...; плотность тока, А/м²...; ток, А....

Параметры системы	Номера секций катода										Результаты расчета
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	

Масса, г:
 секции после электролиза
 секции до электролиза
 осажденного на секции металла, Δm_n

$$\Delta m_{\text{ср}} = \frac{1}{10} \sum_{n=1}^{10} \Delta m_n$$

Распределение металла
 $b_n = \Delta m_n / \Delta m_{\text{ср}}$

$$\sum_{n=1}^{10} |b_n - 1|$$

Падение напряжения на калиброванных сопротивлениях ΔU_n , мВ
 Ток на секции $I_n = \Delta U_n / r_n$, мА

$$i_{\text{ср}} = \frac{1}{10} \sum_{n=1}^{10} i_n$$

Плотность тока на секции
 $i_n = I_n / S_n$, А/м²

$$\sum_{n=1}^{10} |b_n - 1|$$

Вторичное распределение тока, $b_n = i_n / i_{\text{ср}}$

Таблица 1.3

Результаты опыта 2 (для одного электролита)

Состав электролита, г/дм³...; температура, °С...; площадь катода, м²...; средняя плотность тока, А/м²: 1) ..., 2) ...; ток, А: 1) ..., 2) ...

Параметры системы	$i_{\text{ср}}$, А/м ²	Номера секций катода										Результаты расчета
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Падение напряжения на калиброванных сопротивлениях ΔU_n , мВ												$\Delta U_{\text{ср}} = \frac{1}{10} \sum_{n=1}^{10} \Delta U_n$
Вторичное распределение тока, $b_n = \Delta U_n / \Delta U_{\text{ср}}$												$\sum_{n=1}^{10} b_n - 1 $

Опыт 2. Исследовать распределение тока и рассеивающую способность электролита по току в зависимости от средней плотности тока.

На предварительно подготовленные катодные секции (взвешивать их не нужно) наносят покрытие на толщину около 5 мкм при средней рабочей плотности тока для выбранного по указанию преподавателя электролита. Опыт проводят в одной ячейке. После этого приступают к измерениям распределения тока в зависимости от средней плотности тока. Измерения проводят при 6—7 значениях средней плотности тока. В зависимости от исследуемого электролита можно взять следующие средние плотности тока: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 А/м². По значениям распределения тока рассчитывают РС_т и строят график зависимости РС_т от средней плотности тока. Результаты измерений заносят в табл. 1.3.

РАБОТА 2. ВЫРАВНИВАЮЩАЯ И МИКРОРАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение

Микрорельеф* поверхности электроосажденного металла или сплава зависит от микрогеометрических характеристик поверхности основы и от характера распределения скорости электроосаждения на микронеровностях поверхности катода (так назы-

* *Микрорельеф* — совокупность неровностей поверхности, размер которых не превышает единиц — десятков микрометров. *Субмикрорельеф* охватывает неровности размером менее нескольких десятых долей микрометра.

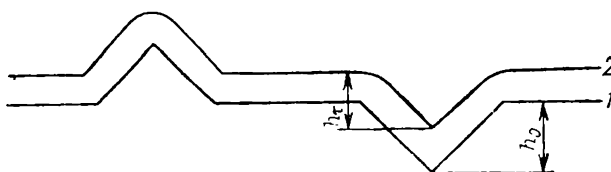


Рис. 2.1. Эволюция микропрофиля при равномерном микрораспределении скорости осаждения металла:

1 — микропрофиль поверхности основы; 2 — микропрофиль поверхности покрытия; h_0 — начальная глубина канавки; h_r — глубина канавки после нанесения покрытия

ваемого микрораспределения металла). Различают три типа микрораспределения: 1) равномерное микрораспределение, или идеальное микрорассеивание; 2) положительное истинное выравнивание; 3) отрицательное выравнивание (антивыравнивание), называемое также плохим микрорассеиванием. При равномерном микрораспределении скорость электроосаждения одинакова во всех точках выбранного небольшого участка поверхности катода («небольшого» в том смысле, что макрораспределение в пределах этого участка равномерно). Истинному положительному и отрицательному выравниванию отвечает более высокая скорость электроосаждения металла соответственно в микроуглублениях и на микровыступах поверхности.

Наряду с эффектами положительного и отрицательного выравнивания на изменении микрорельефа поверхности в процессе электроосаждения сказываются также эффекты геометрического выравнивания и роста кристаллической шероховатости.

Геометрическое выравнивание — это уменьшение глубины микроуглублений в результате срастания их противоположных сторон (рис. 2.1). Геометрическое выравнивание имеет место, когда толщина осажденного слоя на дне углубления превысит радиус кривизны последнего. Поэтому геометрическое выравнивание практически не проявляется в тех случаях, когда отношение глубины микропадин к их ширине много меньше единицы, т. е. на поверхностях с пологим микрорельефом, когда средняя толщина электроосажденного слоя металла невелика в сравнении с периодом (длиной волны) микропрофиля исходной поверхности (рис. 2.2). Если же толщина покрытия превышает

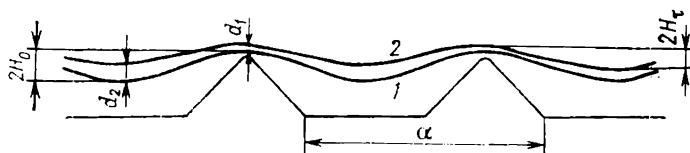


Рис. 2.2. Поперечный разрез двухслойного покрытия (слои 1 и 2), осажденного из выравнивающего электролита на поверхность с серией параллельных гребней треугольного поперечного сечения

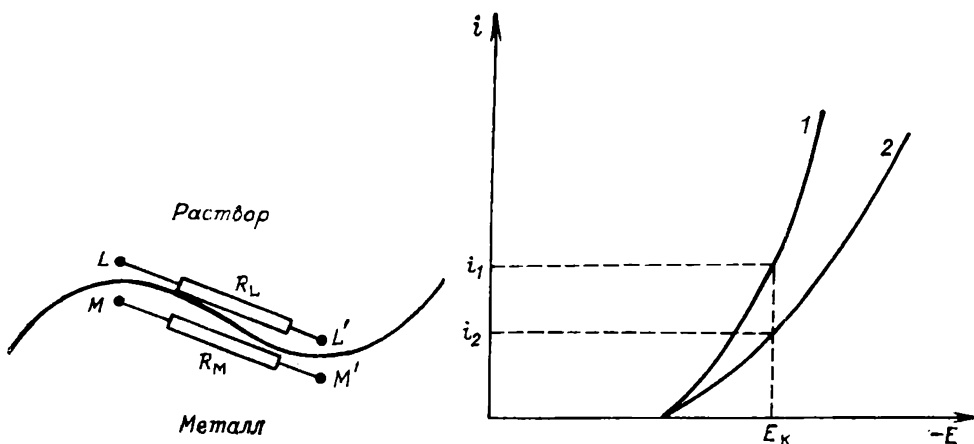


Рис. 2.3. Схема, иллюстрирующая эквипотенциальность микропрофиля:
 R_M —сопротивление металла на участке MM' ; R_L —сопротивление раствора на участке LL'

Рис. 2.4. Катодные поляризационные кривые, полученные при разной эффективной толщине диффузионного слоя (при разной интенсивности перемешивания раствора)

период пологих неровностей, то происходит их геометрическое выравнивание.

Так, при нанесении гальванических покрытий толщиной от единиц до десятков микрометров возможно геометрическое выравнивание пологих субмикронеровностей и, как результат, уменьшение шероховатости и увеличение блеска поверхности даже в отсутствие эффекта истинного выравнивания.

Рост кристаллической шероховатости обусловлен поликристаллической природой электролитических осадков и зависит от размера и формы зерен осадка. В свою очередь неравномерное микрораспределение скорости электроосаждения по катодной поверхности обусловлено структурной неоднородностью последней. Эффекты истинного положительного и отрицательного выравнивания соответственно тормозят и ускоряют рост кристаллической шероховатости. В тех случаях, когда создаются условия электрокристаллизации, при которых образуются мелкозернистые осадки, кристаллическая шероховатость обычно не играет существенной роли в формировании микрорельефа поверхности электроосажденных металлов и сплавов. Однако при нанесении гальванических покрытий на поверхность высокого класса чистоты (на зеркально блестящую основу) кристаллическая шероховатость определяет профиль поверхности электролитического осадка.

Положительное истинное и отрицательное выравнивание связано с процессами массопереноса в прикатодном диффузионном слое раствора. Если геометрический масштаб элементов микро-

профиля катодной поверхности не превышает существенно среднюю эффективную толщину диффузионного слоя, то скорость диффузии из объема раствора к микровыступам всегда будет выше, чем к микроуглублениям. Такая поверхность является неравнодоступной в диффузионном отношении. С другой стороны, микропрофиль с достаточной степенью точности можно рассматривать как эквипотенциальный.

Принцип эквипотенциальности микропрофиля иллюстрирует рис. 2.3. Поскольку расстояния LL' и MM' весьма малы, то и сопротивления металла R_m и раствора R_L соответственно на участках MM' и LL' также очень малы. Это означает, что должны быть практически одинаковы гальвани- и электродные потенциалы на обоих участках микропрофиля.

Различия в скоростях диффузии каких-либо частиц, влияющих на кинетику процесса электроосаждения, в сочетании с условием эквипотенциальности микропрофиля приводят к неравномерному микрораспределению скорости электроосаждения. Так, если поляризационная кривая 1 на рис. 2.4 соответствует микровыступам (сильное перемешивание), а кривая 2 — микроуглублениям (слабое перемешивание), то при потенциале катода E_k плотность тока на микровыступах будет выше, чем в микроуглублениях (отрицательное выравнивание). В противоположном случае (кривая 1 — слабое перемешивание, кривая 2 — сильное перемешивание) будет наблюдаться положительное истинное выравнивание.

Отрицательное выравнивание обычно бывает обусловлено диффузионными ограничениями скорости восстановления ионов металла. Диффузионный контроль становится преобладающим по мере того, как скорость электроосаждения приближается к предельной диффузионной плотности тока. Наоборот, при диффузионном контроле степени торможения электроосаждения металла каким-либо агентом (так называемым *выравнивающим агентом*) скорость электроосаждения на микровыступах меньше, чем в микроуглублениях, т. е. имеет место положительное истинное выравнивание. Большинство выравнивающих агентов представляют собой органические соединения, способные адсорбироваться на катоде и тормозить процесс электрохимического выделения металла. Наряду с этим адсорбированные частицы выравнивающего агента должны обязательно расходоваться в процессе электроосаждения. Конкретный механизм процессов, приводящих к расходу выравнивающего агента на катоде, не имеет непосредственного отношения к его роли как выравнивающего агента. Однако скорость его расхода должна быть относительно велика и близка к предельной скорости его диффузии к катоду. Только при таком условии торможение процесса электроосаждения металла выравнивающим агентом будет неодинаковым на неравнодоступной поверхности, т. е. возникнет

диффузионный контроль ингибирования электроосаждения металла.

В настоящее время известен также ряд неорганических выравнивающих агентов — ионов металлов, способных соосаждаться на катоде с основным металлом. При этом, как и в случае органических выравнивающих агентов, имеет место сочетание торможения процесса восстановления основного компонента сплава, выделяющегося на катоде, ионами выравнивающего агента и диффузионного контроля скорости расхода (скорости соосаждения) последнего.

Появление положительного и отрицательного выравнивания может быть связано и с отводом каких-либо частиц от катода в объем раствора. Например, в электролитах на основе комплексных соединений неравнодоступность микропрофиля катодной поверхности будет проявляться в различной скорости диффузии комплексных ионов к катоду и диффузии от катода в объем раствора освобождающихся частиц лиганда. В результате этого на внутренней границе диффузионного слоя отношение концентраций металл/лиганд будет выше у микровыступов, чем у микроуглублений, что приведет к соответствующему перераспределению скорости осаждения. Известно, что при постоянном потенциале скорость осаждения тем выше, чем выше отношение металл/лиганд. Таким образом, эффект антивыравнивания будет суммарным результатом неравномерного микрораспределения скоростей диффузии двух видов частиц в противоположных направлениях.

Если рост кристаллической шероховатости в процессе электроосаждения не играет существенной роли в формировании микрорельефа, то распределение толщины осажденного слоя металла или сплава по микропрофилю катодной поверхности определяется суммарным воздействием эффектов геометрического и истинного (положительного или отрицательного) выравнивания. При равномерном микрораспределении скорости осаждения толщина осадка одинакова во всех точках микропрофиля, если отсутствует геометрическое выравнивание. Наличие последнего при равномерном микрораспределении приводит к постепенному сглаживанию микрорельефа (толщина в микроуглублениях выше, чем на остальных участках). При положительном истинном выравнивании толщина слоя на микровыступах снижается, а в микроуглублениях возрастает. В результате этого сглаживание микрорельефа идет быстрее, чем при равномерном микрораспределении скорости осаждения. Небольшое отрицательное выравнивание и соответствующее относительное возрастание толщины слоя на микровыступах может компенсироваться эффектом геометрического выравнивания микроуглублений. Если же наблюдается сильное антивыравнивание, то преобладает эффект ускоренного роста микровыступов: первичных,

имеющихся на исходной поверхности, и вторичных, появляющихся в процессе электроосаждения. В пределе — при достижении предельной диффузионной плотности тока — формирующиеся микровыступы приобретают дендритообразную форму, и на катоде образуются рыхлые порошкообразные осадки.

Количественной характеристикой выравнивающего или антивыравнивающего действия электролита при данных условиях проведения процесса (температура, перемешивание, плотность тока или катодный потенциал) является *выравнивающая (микрорассеивающая) способность*. Для ее определения микрораспределение осадка по толщине (в отсутствие геометрического выравнивания) или связанное с ним изменение высоты (глубины) микронеровностей сравнивают с первичным распределением тока, которое характеризует микрогеометрию поверхности:

$$P = - \frac{d_n - d_y}{d_{cp}} / \frac{i_n - i_y}{i_{cp}} = \frac{h_n - h_\tau}{d_{cp}} / \frac{i_n - i_y}{i_{cp}}. \quad (2.1)$$

Здесь P — выравнивающая способность; i_n , i_y , i_{cp} — первичная плотность тока на выступе, в углублении и средняя на микропрофиле; d_n , d_y , d_{cp} — соответствующие значения толщины осажденного слоя; h_n и h_τ — высота (глубина) микронеровностей до и после электролиза.

При малых в сравнении с единицей значениях отношений первичных плотностей тока в уравнении (2.1) можно записать:

$$P = - \lg \frac{d_1}{d_2} / \lg \frac{i_1}{i_2}, \quad (2.2)$$

где индексы «1» и «2» относятся к двум произвольно выбранным точкам.

Для определения выравнивающей способности с помощью уравнения (2.2) необходимо получить поперечный шлиф образца с покрытием и затем измерить под микроскопом толщины d_1 и d_2 . Отношение i_1/i_2 обычно определяют расчетным методом или с помощью экспериментальных измерений на макромоделли микропрофиля*.

Более удобен метод определения выравнивающей способности, основанный на профилографических измерениях амплитуды пологого синусоидального микропрофиля до и после электролиза (см. рис. 2.2). Этот метод не требует трудоемкого изготовления поперечных шлифов осадков. Выравнивающую способность рассчитывают по следующему уравнению:

$$P = - \frac{a}{2\pi d_{cp}} \ln \frac{H_\tau}{H_0}. \quad (2.3)$$

Здесь a — длина волны синусоиды; H_0 и H_τ — соответственно амплитуда микропрофиля поверхности основы и покрытия.

* Либшер Г., Шиллинг М., Кругликов С. С. и др. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 1267—1270.

Знак при P указывает на положительное истинное ($P > 0$) или отрицательное ($P < 0$) выравнивание. При $P = 0$ скорость электроосаждения распределена равномерно на микронеровностях поверхности. Абсолютное значение P характеризует степень отклонения микрораспределения от равномерного.

Под микрорассеивающей способностью по аналогии с макрорассеивающей способностью обычно понимают степень отклонения фактического распределения металла от первичного распределения тока. Количественная связь между P и микрорассеивающей способностью (МКРС) имеет простой вид:

$$\text{МКРС} = P + 1. \quad (2.4)$$

Микрорассеивающая способность может принимать значения не выше единицы. При $P > 0$ (область положительного выравнивания) понятие микрорассеивающей способности неприменимо. При $0 < \text{МКРС} < 1$ скорость осаждения на микровыступах выше, чем в микроуглублениях, но отношение этих скоростей меньше соответствующего отношения первичных плотностей тока. Значение МКРС, равное нулю, т. е. $P = -1$, отвечает совпадению микрораспределения скорости осаждения с первичным распределением тока. Наконец, при $\text{МКРС} < 0$ отношение скоростей осаждения на выступах и в углублениях микропрофиля превышает соответствующее отношение первичных плотностей тока.

Цель работы — определение выравнивающей (микрорассеивающей) способности некоторых электролитов при различных условиях электроосаждения.

Методика проведения работы

Выравнивающую (микрорассеивающую) способность определяют, измеряя с помощью профилографа длину волны полового синусоидального микропрофиля и его амплитуду до и после осаждения металла из исследуемых электролитов (см. рис. 2.2). В качестве катодов используют плоские образцы прямоугольной формы размером приблизительно $1,5 \times 2$ см². На поверхности рабочей стороны образца имеются параллельно расположенные канавки или гребни*. Образцы нумеруют, изолируют лаком обратную сторону, края и припаянный токоподвод. Затем их обезжиривают венской известью, промывают, активируют (см. приложение II), промывают и покрывают слоем меди из выравнивающего электролита предварительного меднения с целью получения поверхности с пологим синусоидальным микропрофилем (амплитуда микропрофиля после предваритель-

* Исходные образцы могут быть вырезаны из граммофонной матрицы или металлического оригинала.

ного меднения должна лежать в пределах от одного до нескольких микрометров (см. рис. 2.2, слой 1).

Состав электролита (г/дм³): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 250; H_2SO_4 — 50; Cl^- — 0,05; добавка Б-7211 или БС-1 — 5 см³/дм³.

Меднение проводят при комнатной температуре и плотности тока 500 А/м² при перемешивании электролита сжатым воздухом. Аноды медные. Продолжительность электролиза указывает преподаватель.

С помощью профилографа* снимают профилограмму в центральной части образца, подобрав такие значения вертикального и горизонтального увеличений, чтобы амплитуда синусоиды на профилограмме составляла приблизительно 20—30 % ширины диаграммной ленты, а длина волны (a) была несколько меньше амплитуды (H_0). Запись повторяют три раза для каждого образца, получая не менее 30 волн синусоиды. Из профилограмм находят средние значения a и H_0 для каждого образца; полученные величины заносят в таблицу в соответствии с номерами образцов.

Образцы с пологим синусоидальным микропрофилем поверхности обезжиривают венской известью, промывают, активируют (см. приложение II) и вновь хорошо промывают дистиллированной водой. На каждый образец осаждают слой металла со средней расчетной толщиной 10 мкм, затем вновь проводят профилографирование и находят среднее значение H_T . По уравнениям (2.3) и (2.4) рассчитывают выравнивающую и микроразсеивающую способность.

Опыт 1. Изучить влияние поверхностно-активных добавок и плотности тока на выравнивающую способность электролита никелирования.

Осаждение никеля ведут из электролита следующего состава (г/дм³):

I. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 250; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 40; H_3BO_3 — 30; pH — 4,0 ÷ 4,5. Катодная плотность тока — 300 А/м², температура — 60 °С.

II. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 250; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 40; H_3BO_3 — 30; 2-бутиндиол-1,4 — 0,4; сахарин — 1,0; фталимид — 0,1; pH — 4,0 ÷ 4,5. Катодная плотность тока — 200 и 800 А/м², температура — 60 °С.

В обоих электролитах используют никелевые аноды и перемешивание сжатым воздухом, мешалкой или качающейся катодной штангой. При отсутствии перемешивания вышеуказанные значения плотности тока уменьшают в два раза.

Опыт 2. Изучить микрораспределение меди при диффузионном контроле скорости электроосаждения.

* Инструкция приложена к прибору.

Таблица 2.1

Экспериментальные и расчетные данные

Состав электролита (г/дм³)....

Катодная плотность тока или перенапряжение (А/м ² или мВ)	Номер образ- ца	Средняя амплитуда синусоиды, мкм		Средняя длина волны, мкм	Среднее значение ρ	Среднее значение МКРС
		H_0	H_T			

Электроосаждение меди проводят в потенциостатических условиях. В качестве электрода сравнения применяют медную проволочку, которую помещают в электролитический ключ с капилляром, подведенным к рабочей поверхности образца в электролите. Электролиз проводят с медным анодом при комнатной температуре в электролите состава (г/дм³): CuSO₄·5H₂O — 70; H₂SO₄ — 150; при катодном перенапряжении — 100, —150, —200 и —250 мВ. Катод укрепляют на штанге, колеблющейся в вертикальном направлении с частотой около 50 кол/мин. Время электролиза рассчитывают согласно *приложению IV*. Ток измеряют спустя 1—2 мин после начала процесса электроосаждения. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 2.1.

РАБОТА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЦИНКОВАНИЕ

Введение

Цинк принадлежит к числу электроотрицательных металлов. Стандартный электродный потенциал $E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} = -0,76$ В, поэтому цинковые покрытия защищают стальные изделия анодно.

Для цинкования применяют различные электролиты, из которых наибольшее распространение получили кислые (сульфатные, фторборатные), слабокислые и щелочные (цианидные и цинкатные).

Из кислых электролитов цинк выделяется на катоде в результате разряда простых гидратированных ионов. В электролитах без добавок процесс протекает при низкой катодной поляризации, что приводит к осаждению крупнокристаллических покрытий. Такие электролиты имеют низкую рассеивающую способность и применяются для нанесения покрытий на листовую сталь (полосу), проволоку при высоких плотностях тока. Для получения более мелкокристаллических покрытий к электролиту добавляют органические добавки, например декстрин, ДЦУ, У-2, блестящую композицию Лимеда НЦ-10 и Лимеда НЦ-20 и др. Рассеивающая способность в присутствии добавок также повышается. Для увеличения электропроводимо-

сти в эти электролиты добавляют сульфаты или хлориды щелочных металлов. Обычно кислотность простых электролитов имеет небольшой диапазон в пределах рН 3,5—4,5. При увеличении кислотности катодный выход по току падает вследствие увеличения скорости выделения водорода, а анодный возрастает вследствие коррозии цинкового анода. При понижении кислотности выше рН 5,0 происходит подщелачивание прикатодного слоя и в связи с этим возможно выпадение у катода гидроксида цинка, который может включаться в катодный осадок, ухудшая качество покрытия. Для предотвращения подщелачивания в электролит вводят буферные добавки, например сульфат алюминия.

Вредными примесями в электролите цинкования являются ионы металлов, разряжающиеся при более положительных потенциалах (такие, как As, Sb, Cu), а также нитраты. Присутствие этих примесей вызывает осаждение на катоде губчатых осадков.

Кислые электролиты обладают рядом ценных свойств: они устойчивы в работе, не ядовиты, допускают применение высоких плотностей тока, особенно при перемешивании. Недостаток их заключается, как уже говорилось выше, в неравномерном распределении покрытия, особенно при осаждении на рельефные детали. Уменьшить этот недостаток можно, применяя режим реверсированного тока. Под *реверсированным током* понимают такой постоянный ток, полярность которого периодически изменяется по заданному закону. Применение такого тока позволяет улучшить качество покрытия, увеличить его равномерность, а также допустимую плотность тока, предупредить пассивацию анодов. Растворение осадка в анодный период способствует выравниванию концентрации ионов в приэлектродной области и получению гладких, плотных и мелкокристаллических покрытий.

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 качестве таких композиций применяют Лимеда Zn-SR, Цинкостар AZ, ДХТИ-102, ДХТИ-104, болгарскую композицию Универ и др. В присутствии указанных добавок осаждаются блестящие, мелкокристаллические покрытия, лучшего качества, чем из кислых электролитов. Рассеивающая способность этих электролитов также значительно выше кислых. Оптимальное значение кислотности находится в интервале рН 5—6. Недостатком слабокислых электролитов является их высокая агрессивность из-за большого содержания хлоридов, что вызывает ускоренную коррозию цехового оборудования. Другой недостаток этих электролитов состоит в том, что они содержат ионы аммония, которые являются комплексообразователями и

в значительной степени затрудняют очистку сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов. Поэтому в настоящее время усилия ученых направлены на разработку слабокислых электролитов цинкования без ионов аммония с пониженным содержанием хлоридов.

Щелочные комплексные электролиты в своем составе имеют основной разряжающийся на катоде ион в виде какого-либо комплекса: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ 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 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, 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, является причиной получения мелкокристаллических осадков на катоде. 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 лучшей рассеивающей способности по металлу по сравнению с рассеивающей способностью по току.

К недостаткам цианидных электролитов относят их высокую токсичность и неустойчивость состава (в процессе работы происходит разложение KCN (NaCN)).

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

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. При увеличении плотности тока выход по току в цинкатных электролитах снижается, что делает более равномерным распределение металла по поверхности катода.

Для улучшения декоративного вида покрытий и получения полублестящих осадков рекомендуется введение дополнительных добавок. В электролит с ПЭИ вводят вератровый альдегид и трилон Б; в электролит с ПЭПА — фенолформальдегидную

смолу или тиокарбамид (тиомочевину). При этом увеличивается предел допустимых плотностей тока: нижний предел снижается до 50 А/м^2 , а верхний повышается до $700\text{—}800 \text{ А/м}^2$ без принудительного перемешивания. Разработаны также блескообразующие композиции к цинкатым электролитам, позволяющие получать блестящие покрытия: Лимеда НБЦ, Ц-2, ЛВ 4584 и др.

Для замены цианидных электролитов применяют также электролиты на основе дифосфата (пирофосфата) калия или натрия, которые позволяют получать светлые компактные осадки цинка. При взаимодействии сульфата цинка с дифосфатом натрия или калия образуются комплексные соединения $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ или $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)]$, причем состав этих комплексов зависит от рН электролита и концентрации свободного дифосфата. В области рН 8—11 и повышенном содержании $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ в растворе в основном присутствуют шестизарядные комплексы цинка $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, а при рН < 8 и малом содержании $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ — в основном комплексы $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$.

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 быть за счет адсорбции на катоде ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

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

С повышением плотности тока выход по току падает, что обуславливает довольно высокую рассеивающую способность электролита по металлу. Кроме дифосфатов в состав электролита обязательно вводят фосфаты натрия в виде Na_2HPO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с целью придания электролиту буферных свойств в интервале рН 8—12.

В дифосфатных электролитах аноды плохо растворяются вследствие образования труднорастворимых пленок из соединений цинка. Поэтому процесс цинкования обычно ведут с подогревом до 50°C , а увеличение концентрации свободного дифосфата натрия (или калия) приводит к повышению допустимой плотности тока, при которой улучшается растворимость анодов. При использовании в качестве комплексообразователя дифосфата аммония образуются также аммиачные комплексы типа $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$, 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 операцию называют *пассивацией* или *хроматированием*. В процессе хроматирования происходит частичное растворение цинкового покрытия, восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного и дальнейший гидролиз этих соединений. В результате пленка, образующаяся на поверхности покрытия, имеет состав: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \times \times \text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В составе пленки обнаружены также малые количества Zn^{2+} и SO_4^{2-} . Защитные свойства ее зависят в основном от количества хрома в пленке, и при содержании его более 2 мг/дм² достигается максимальная коррозионная стойкость.

Для хроматной обработки покрытия можно применять один из растворов нижеследующего состава (г/дм³) при комнатной температуре:

- 1) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 100—150, H_2SO_4 — 8—10; $\tau = 5$ —20 с;
- 2) раствор для одновременного осветления и пассивирования: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 15—25, HNO_3 — 14—25; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 10—20; $\tau = 15$ —60 с;
- 3) раствор для бесцветной пассивации: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 220—270, H_2SO_4 — 8—10, HNO_3 — 100—110, Na_2SO_4 — 4—6; $\tau = 10$ —30 с;
- 4) H_2SO_4 — 3—4, добавка «Ликонда» — 70—80; pH = 1,6—2,2; $\tau = 20$ —40 с.

Для покрытия мелких изделий (болтов, гаек, винтов и т. д.) в гальваническом производстве используют электролизеры с вращающимися колоколом или барабаном. Это позволяет покрывать одновременно большое число деталей. Скорость процесса может быть при этом несколько ниже, так как одновременно покрывается не вся поверхность загружаемых деталей, а примерно 30—35 %. По этой причине, а также из-за частичной потери металла в результате истирания при пересыпании деталей и вследствие затрат тока на покрытие контактов приходится увеличивать время покрытия против рассчитанного.

Цель работы — ознакомление с процессом электрохимического цинкования в стационарном и колокольном электролизерах. Изучение влияния состава электролита и режима электролиза, а также осаждения в нестационарном режиме — при реверсировании тока на качество покрытий, структуру и выход по току металла.

Методика проведения работы

Все опыты проводят в электролитах состава (г/дм³):

Электролит № 1 *. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 250, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 80, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 50, декстрин — 8—10; pH 3,6—4,4.

Электролит № 2. ZnO — 15, NaOH — 120,0, полиэтиленполиамин (ПЭПА) — 4,0, тиокарбамид — 0,5.

* Электролиты №№ 1 и 3 включены в ГОСТ 9.305—84.

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.

Электролизерами служат три сосуда из органического стекла или винилпласта вместимостью 0,5 дм³. В каждый сосуд завешивают два цинковых анода и один катод. Аноды во всех случаях из цинка. В качестве катодов применяют образцы из стальной ленты (2,0 × 5,0 см).

Условия подготовки поверхности катодов перед покрытием приведены в *приложении II*. Медный кулонометр и электролизеры включают последовательно по схеме, указанной в *приложении I*. Электролизеры помещают в термостат.

При проведении опытов в электролите № 2 следует соблюдать осторожность при работе с концентрированной щелочью.

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 °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 внешнего осмотра, часто — при увеличении объекта. Выходы по току определяют с помощью медного кулонометра. Электролиз ведут в течение времени, достаточном для получения 15 мкм покрытия из расчета 100 % выхода по току (условно).

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

Образцы покрытий, полученных из всех электролитов, подвергают пассивации путем погружения в один из растворов, приведенных выше. После промывки образцы сушат и сравнивают с образцами, не подвергнутыми пассивации. Защитную способность хроматных пленок оценивают по методике, приведенной в *приложении V. 5*.

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

Образцы для покрытия изготавливают из стальной 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 9 мкм, учитывая внешнюю и внутреннюю поверхности образцов. После окончания электролиза и промывки образцов производят визуальный осмотр покрытия и 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 медного катода. Сравнивают внешний вид покрытия с покрытиями, полученными из того же электролита, но в отсутствие примеси меди.

Опыт 4. Определить выход по току цинка в колокольном электролизере.

Цинкование мелких деталей производят в лабораторном электролизере с вращающимся колоколом и перфорированным корпусом из органического стекла. Ток к деталям подводят сверху, через отверстие колокола с помощью гибкого токоподвода с металлическим шариком на конце. Два анода располагают вне колокола по краям электролизера.

Перед загрузкой в колокол стальные детали взвешивают (общая масса 150—200 г), очищают химическим способом (см. приложение II), затем промывают холодной водой. Опыты проводят в электролитах №№ 1—3. Значение тока, проходящего через электролизер, устанавливают из расчета общей поверхности деталей и средней плотности тока 50 А/м². Время выдержки рассчитывают с учетом толщины покрытия, например 6—9 мкм. Через каждые полчаса работы записывают значения тока, напряжения на ванне и температуру.

Покрытые цинком детали промывают холодной, затем горячей водой и после сушки взвешивают. Количество прошедшего электричества определяют с помощью медного кулонометра и рассчитывают выход по току цинка (см. приложение IV).

Опыт 5. Проверить влияние нестационарного тока на качество цинкового покрытия и выход по току.

Электролиз проводят в электролите № 2. Схема установки и подготовка катодов перед покрытием приведены в приложениях I и II. Размеры стальных катодов 2×2 см. До начала работы при включенной схеме на установке реверсирования тока подбирают посредством реле времени требуемую длительность катодного и анодного периодов. Полный период, T , с — 7,5—8,0; катодный период, t_k , с — 7,0; анодный период, t_a , с — 1,0; плотность тока, А/м² — 200—400; температура, °С — 20—50.

Процесс начинают с катодного периода. Продолжительность процесса рассчитывают, исходя из получения толщины покрытия 9 мкм. Покрытия получают при одинаковом отношении t_k/t_a , но при двух различных плотностях тока 200 и 400 А/м², а также на постоянном токе при 200 и 400 А/м². Каждый образец и катод кулонометра взвешивают до и после покрытия. После окончания процесса производят внешний осмотр образцов покрытия (цвет, степень блеска, отсутствие или наличие подгара и т. д.). Рассчитывают выходы по току.

РАБОТА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОЛОВЯНИРОВАНИЕ

Введение

Олово — металл белого цвета, достаточно мягкий (твёрдость $HV = 100\text{—}200$ МПа), с низкой температурой плавления ($231,9^\circ\text{C}$). В разбавленных растворах органических и неорганических кислот олово без нагревания не растворяется, на воздухе окисляется медленно, сернистые соединения на него не действуют, продукты его окисления нетоксичны. Эти свойства определяют область применения оловянных покрытий.

Стандартный потенциал олова ($-0,136$ В) положителен по отношению к железу, однако в средах с органическими кислотами олово приобретает более отрицательный потенциал. Поэтому при консервировании пищевых продуктов, содержащих различные органические кислоты, покрытия оловом электрохимически (анодно) защищают тару из стали от коррозии. Оловянирование применяют также для защиты медного кабеля от коррозионного воздействия серы, имеющейся в резиновой изоляции.

Для декоративной отделки предметов бытового назначения используют так называемый кристаллит. Это покрытие основано на способности тонких слоев олова при оплавлении образовывать красивую кристаллическую структуру, напоминающую перламутр или морозные узоры на стекле.

При электрохимическом оловянировании применяют как кислые, так и щелочные электролиты. Наибольшее распространение получили сульфатные (кислые) и станнатные (щелочные) электролиты. В первых олово находится преимущественно в виде двухвалентных ионов, во вторых — в виде четырехвалентных.

Основными компонентами **сульфатных электролитов** являются сульфат олова, серная кислота и органические поверхностно-активные вещества. Для предупреждения окисления двухвалентного олова и гидролиза соли необходимо присутствие в растворе значительного количества ($1,0\text{—}1,5$ моль/дм³) H_2SO_4 . Высокая концентрация кислоты не отражается на выходе по току (который близок к 100 %), так как перенапряжение водорода на олове очень высокое. В отсутствие органических добавок на катоде происходит рост отдельных игольчатых кристаллов (дендритов), плохо связанных между собой. Компактные осадки олова с мелкокристаллической структурой можно получить из кислых растворов, добавляя поверхностно-активные вещества: клей, ОС-20, синтанол ДС-10, сульфированный фенол, крезол и др. В результате адсорбции этих веществ на поверхности катода образуется сплошная адсорбционная пленка, затрудняющая процесс разряда ионов олова, и катодный потенциал резко смещается в сторону отрицательных значений. На поляриза-

ционной кривой возникает площадка предельного тока адсорбции, которая лежит значительно ниже предельного тока диффузии ионов олова. В этой области потенциалов осадки получают мелкозернистыми, плотными и гладкими.

Скорость осаждения олова из кислых электролитов выше, чем из щелочных, так как электрохимический эквивалент двухвалентного олова в 2 раза больше, чем четырехвалентного. Кроме того, в первых выше допустимая катодная плотность тока и выход по току металла. Кислые электролиты используют при комнатной температуре. К недостаткам их следует отнести менее равномерное, чем в станнатных электролитах, распределение металла по поверхности катода в интервале рабочих плотностей тока.

Основными компонентами **станнатных электролитов** являются станнат $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ и свободная щелочь. Олово в щелочном растворе может находиться в виде комплексного аниона в двухвалентном (станнит) состоянии $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ и четырехвалентном (станнат) $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Обычно в растворе преобладают четырехвалентные ионы. $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ в отличие от $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ восстанавливаются на катоде при незначительной поляризации и, следовательно, преимущественно перед ионами $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Поэтому, присутствуя в небольшом количестве в виде примесей к станнатному электролиту, ионы $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ разряжаются на предельном токе диффузии, что приводит к образованию губчатых осадков. В связи с этим необходимо избегать загрязнения раствора станнитом и в случае накопления ($\geq 0,02$ моль/дм³) окислять его в станнат добавлением пероксида водорода. Избыток щелочи в электролите необходим для предупреждения гидролиза станната, а также для устранения пассивации анодов. Однако чрезмерный избыток щелочи может значительно снизить выход по току и предел допустимой плотности тока на катоде.

В результате взаимодействия щелочи с CO_2 из атмосферы в электролите накапливаются карбонаты, которые в количестве до 2 моль/дм³ не оказывают существенного влияния на электродные процессы. Катодный процесс характеризуется высокой катодной поляризацией, достигающей 0,4—0,5 В, которая возрастает с повышением концентрации щелочи и уменьшается с ростом концентрации олова.

Выход по току в станнатных электролитах значительно ниже, чем в кислых, и резко снижается с повышением плотности тока и концентрации щелочи. Это, а также наличие высокой катодной поляризуемости при электроосаждении олова из станнатных электролитов обеспечивает равномерное распределение металла по поверхности катода и мелкокристаллическую структуру осадков олова. Хорошего качества осадки из станнатных электролитов получают только при повышенной температуре

(60—70 °C), при комнатной температуре на катоде образуется губка.

Аноды из олова при низких плотностях тока растворяются преимущественно с образованием двухвалентных ионов, так как для них характерны менее положительные анодные потенциалы, чем для ионов четырехвалентного олова. Чтобы аноды растворялись с образованием ионов четырехвалентного олова, необходимо поддерживать повышенную анодную плотность тока. При этом аноды подвергаются пассивации и покрываются пленкой оксидов олова золотистого цвета. Используют также нерастворимые аноды, и тогда электролит корректируют добавлением станната.

В последнее время применяют покрытие блестящим оловом, которое получают из сульфатного раствора в присутствии специально разработанных добавок органических веществ. Такое покрытие имеет лучший декоративный внешний вид, менее пористо и дольше, чем матовое, сохраняет способность к пайке.

Цель работы — ознакомление с процессом оловянирования и изучение влияния состава электролита и режима электролиза на поляризационные кривые, качество покрытий и выход по току.

Методика проведения работы

Опыты проводят в электролитах, составы которых приведены в табл. 4.1. Поляризационные кривые снимают в гальваностатическом режиме. Во всех опытах используют аноды из олова. В электролит № 3 аноды загружают под током с целью формирования пассивной пленки золотисто-желтого цвета.

Схема установки для электролиза приведена в *приложении 1*. Подготовку образцов из стальной ленты размером $2,0 \times \times 2,5$ см проводят по методике, описанной в *приложении II*.

Таблица 4.1

Составы (г/дм³) электролитов оловянирования

Номер электролита	SnSO ₄	H ₂ SO ₄	OC-2a	Ситанол ДС-10 (мл/л)	Формалин технический (мл/л)	Na ₂ SnO ₃ × 3H ₂ O	NaOH (своб.) технический	Станекс ЗНЗ (см ³ /дм ³)	CH ₃ COONa	Блескообразователь Лимела Sn-2
1	54	50—100	2—5	—	—	—	—	—	—	—
2	54	50—100	—	—	—	—	—	—	—	—
3*	—	—	—	3—5	—	28—90	7—15	—	10—20	—
4	25—40	80—100	—	—	10—20	—	—	5—7	—	—
5*	35—45	120—180	—	5—15	3—5	—	—	—	—	5—10

* Электролит включен в ГОСТ 9.305—84.

Опыт 1. Выяснить влияние поверхностно-активных веществ в кислых электролитах на катодную поляризацию, качество и структуру покрытий из олова.

Визуально сравнивают осадки олова толщиной 10 мкм, полученные из электролитов № 1 и № 2 при комнатной температуре и плотности тока 200—300 А/м², и объясняют различия, основываясь на поляризационных кривых.

Опыт 2. Выяснить влияние температуры щелочного электролита на качество покрытий из олова.

Получают осадки олова из электролита № 3 при комнатной температуре и при 60—80 °С. Катодная плотность тока в обоих случаях 100 А/м², толщина осадка 10 мкм. Анодная плотность тока 200—300 А/м² (регулируется площадью анодов).

Опыт 3. Исследовать влияние плотности тока (50, 150, 300 А/м²) на выход по току.

Опыт проводят в электролите № 3 при 60—80 °С. Продолжительность электролиза 90, 25 и 15 мин соответственно. Плотность тока на катоде кулонометра должна быть в пределах 50—100 А/м².

Опыт 4. Исследовать зависимость анодных потенциалов от плотности тока и концентрации щелочи. Опыт проводят в электролите № 3 при плотностях тока 10—50 А/м²; концентрация свободной щелочи 0,25 моль/дм³ (10 г/дм³) и 0,5 моль/дм³ (20 г/дм³); температура электролита 60—80 °С. Используют стандартную ячейку для измерения потенциалов с анодом из олова.

Опыт 5. Выяснить зависимость пористости осадка и защитной способности от толщины покрытия.

Оловянирование образцов проводят в электролите № 2 при оптимальных условиях электролиза (200—300 А/м²) на толщину слоя 2 и 10 мкм. Пористость определяют по методике, изложенной в *приложении V.4*; защитную способность — в *приложении V.5*. Опыт повторяют, получив блестящее покрытие оловом из электролита № 4 или № 5 при плотности тока 600 А/м² (приняв ВТ равным 65 %).

Опыт 6. Исследовать влияние ионов двухвалентного олова в станнатном электролите на качество покрытия.

К электролиту № 3 (в отдельном сосуде на 100 см³) добавляют станнит натрия из расчета 0,1—0,2 г/дм³ Sn²⁺ и получают осадок при катодной плотности тока $i_k = 100$ А/м². Толщина покрытия 10 мкм. Добавляют пероксид водорода и опыт повторяют.

Опыт 7. Получить декоративное покрытие оловом «кристаллит».

Два латунных образца предварительно зачищают наждачной бумагой, обезжиривают венской известью и после промывки в холодной воде покрывают оловом — один в электролите № 2

при $i_k = 200\text{--}300 \text{ А/м}^2$ и 20°С , другой в электролите № 3 при $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ и $65\text{--}70^\circ\text{С}$ — на толщину слоя 3 мкм. После этого образцы оплавляют в муфельной печи при 270°С в течение 5 мин до появления соломенно-желтого цвета.

Оплавленные образцы после охлаждения до комнатной температуры протирают венской известью и покрывают оловом в течение 10 мин при плотности тока в 7—10 раз меньшей, чем при первом оловянировании в электролите № 2 с пониженным содержанием ПАВ.

Опыт 8. Изучить влияние блескообразующих добавок на качество покрытия оловом и определить интервал катодных плотностей тока, в которых получаются блестящие осадки олова.

Опыт проводят в угловой ячейке с разборным катодом в электролите № 4 при комнатной температуре и перемешивании. Описание ячейки приведено в *приложении VI*, условия подготовки катодов — в *приложении II*. Образцы не взвешивают. Олово осаждают на медные или латунные образцы при средней плотности тока — $100\text{--}200 \text{ А/м}^2$ в течение 30 мин. С помощью калиброванных сопротивлений определяют плотность тока на каждой секции катода. Степень блеска покрытий измеряют на фотометре (см. *приложение V. 2*). Полученные данные оформляют в виде таблицы (по форме табл. 5.2) и графика зависимости степени блеска от катодной плотности тока.

РАБОТА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

Введение

Медь является электроположительным металлом ($E_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}}^\circ = 0,337 \text{ В}$), поэтому медные покрытия не обеспечивают электрохимической защиты стали от коррозии. Вследствие большой разности потенциалов между медью и железом оголенные участки последнего (в порах и непокрытых местах) быстро корродируют. Кроме того, медь нельзя применять как самостоятельное покрытие, так как она покрывается на воздухе слоем основных углекислых солей. Чаше всего медные покрытия используют в качестве подслоя достаточно большой толщины (9—36 мкм) перед покрытиями другими металлами, благодаря чему достигается уменьшение пористости и увеличение коррозионной стойкости, а также экономия дефицитных и дорогих металлов (никель, серебро и др.).

Медные покрытия применяют также для защиты от цементации отдельных участков поверхности стальных деталей, для притирки сопряженных деталей и других целей.

Меднение производят из кислых (сульфатных, борфторидных) и щелочных (цианидных, дифосфатных, этилендиаминовых, аммиакатных) электролитов. Наибольшее распространение

ние получили сульфатные, цианидные и дифосфатные электролиты.

Сульфатные электролиты. Сульфатный электролит прост по составу, стабилен, дешев, допускает применение высоких катодных плотностей тока (до 1000 А/м² и более при перемешивании электролита) и дает плотные, гладкие осадки с высоким выходом по току, близким к теоретическому, имеет низкую стоимость.

Недостатками электролита являются: низкая рассеивающая способность, невозможность непосредственного меднения деталей из цинка, стали и других электроотрицательных металлов и сплавов. Последнее объясняется тем, что металл, имеющий более отрицательный потенциал, чем медь, вытесняет ее из раствора (контактное вытеснение). Это приводит к непрочному сцеплению меди с основным металлом.

Для увеличения электропроводимости электролита (а следовательно, и рассеивающей способности), предупреждения накопления одновалентных ионов меди и подавления гидролиза Cu_2SO_4 и CuSO_4 в сульфатные электролиты вводят 0,5—0,75 моль/дм³ H_2SO_4 . Кроме того, серная кислота, уменьшая активность Cu^{2+} , повышает катодную поляризацию, что приводит к формированию более мелкокристаллического медного покрытия.

Медные аноды под действием электрического тока растворяются с образованием Cu^{2+} . Однако в растворе в незначительном количестве могут присутствовать и ионы Cu^+ (см. работу 19). На катоде преимущественно разряжаются ионы Cu^{2+} до металла. Наряду с этим при высокой температуре и низких плотностях тока возможно неполное восстановление ионов Cu^{2+} по схеме: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, вследствие чего выход по току металла снижается.

Для получения блестящих медных покрытий непосредственно из ванны без последующей их полировки в сульфатный электролит вводят такие вещества, как тиокарбамид, в очень малом количестве (0,005—0,05 г/дм³) совместно с 2,5(2,7)-дисульфонафталиновой кислотой (0,5 г/дм³); широко применяют также различные фирменные добавки (например, ЛТИ, БС-1, БС-2).

Цианидные электролиты. В цианидном электролите медь в виде одновалентных ионов входит в состав комплексных анионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ и др. Выделение металла происходит в результате непосредственного восстановления комплексного аниона на катоде, для чего требуется большая энергия активации. Поэтому в цианидных электролитах катодная поляризация резко выражена, что обуславливает образование осадков с мелкокристаллической структурой. Цианидные электролиты позволяют осаждать медь непосредственно на сталь, цинк и их сплавы, так как вследствие высокого отрицательного значения по-

тенциала электроосаждения из этих электролитов контактного выделения меди не происходит и электрохимическое покрытие прочно сцепляется с основой.

К недостаткам цианидных электролитов относятся: токсичность и неустойчивость состава вследствие взаимодействия цианида натрия (калия) с CO_2 воздуха и выделения циановодорода; необходимость частой корректировки электролита по цианиду натрия (калия); меньшая допустимая катодная плотность тока и более низкий выход по току, чем в кислом электролите; склонность анодов к пассивации. В цианидных электролитах необходим избыток свободного цианида натрия (калия) для обеспечения устойчивости комплексного соединения, улучшения структуры осадков, увеличения рассеивающей способности электролита и устранения пассивации анодов. Однако большой избыток цианида допускать не следует, так как резко снижается катодный выход по току меди. В качестве активатора анодов в электролит вводят сегнетову соль и роданиды.

Дифосфатные электролиты. В дифосфатном (пирофосфатном) электролите при $\text{pH} > 8$ медь находится в основном в виде комплексного аниона $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. Катодная поляризация в этом электролите ниже, чем в цианидном, но выше, чем в сульфатном. По качеству осадка и рассеивающей способности электролит занимает промежуточное положение между сульфатным и цианидным. Катодный выход по току близок к 100 %.

Для устойчивости комплексного соединения и снижения поляризации анода необходим избыток дифосфата.

Введение иона NO_3^- в виде NH_4NO_3 в дифосфатный электролит повышает верхний предел допустимой катодной плотности тока, улучшает распределение металла, так как с увеличением катодной плотности тока снижается выход по току меди вследствие возрастания доли тока, идущего на восстановление NO_3^- .

Осадки меди не всегда прочно сцепляются со сталью, что объясняется главным образом пассивацией ее поверхности в дифосфатном электролите. Для обеспечения прочного сцепления катодных осадков проводится кратковременная (0,3—0,5 мин) катодная обработка стали в сульфатном или хлоридном электролите никелирования при $\text{pH} 1$ и катодной плотности тока 800—1200 $\text{A}/\text{м}^2$. Поверхность стали можно также предварительно покрывать тонким слоем меди из разбавленного по содержанию меди дифосфатного раствора с повышенной концентрацией $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (своб.) при комнатной температуре в течение 0,5—2,0 мин при катодной плотности тока 100—200 $\text{A}/\text{м}^2$.

Цель работы — ознакомление с процессом меднения и изучение влияния состава электролита и режима электролиза на выход по току меди, потенциалы катода и анода, качество (по внешнему виду) и физико-химические свойства медных покрытий.

Методика проведения работы

Опыты проводят в электролитах, составы которых приведены в табл. 5.1.

Принципиальная схема установки для проведения электролиза и подготовка катодов перед опытом приведены в *приложениях I и II*. По указанию преподавателя проводят опыты 1—3, или 4, 5, 7, или 2—4, или 3, 4, 6 (при продолжительности за- нятия 6 ч).

Опыт 1. Исследовать влияние: а) кислотности раствора на ка- чество медных покрытий в электролитах № 1 и № 2 при 20 °С; б) температуры на качество и выход по току меди в электро- лите № 2 при 20 и 80 °С (катоды взвешивают); в) материала катода на качество и прочность сцепления осадков меди, полу- ченных в электролите № 2 при 20 °С.

В заданиях а) и б) используют катоды из меди или латуни, в задании в)— из стали размером, например, 2×5 см.

В цепь включают последовательно четыре электролизера, один из которых помещают в термостат. Катодная плотность тока 200 А/м². Расчетная толщина медного покрытия 10 мкм. Электролизер с электролитом № 2 при 20 °С и катодной плот- ности тока 200 А/м² используют в качестве кулонометра. Проч- ность сцепления определяют по методике, описанной в *прило- жении V. 6*. Дают сравнительную оценку полученных резуль- татов.

Опыт 2. Изучить влияние катодной плотности тока и переме- шивания на качество медного покрытия.

Опыты проводят в угловой ячейке с разборным катодом в электролите № 2 при средней катодной плотности тока 400— 500 А/м² и температуре 20 °С как с перемешиванием сжатым

Таблица 5.1

Составы электролитов меднения и режимы электролиза

Номер электро- лизера	Концентрация, г/дм ³							рН	Температура, °С	Катодная плот- ность тока, А/дм ²
	CuSO ₄ ·3H ₂ O	H ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	ЛТИ (см ³ /дм ³)	BC-1 или BC-2	NaCl			
1	150—250	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2*	150—250	50—70	—	—	—	—	—	—	25—45	100—800
3*	180—240	50—65	—	—	—	4—6	0,03—0,1	—	18—28	50—1100
4	200—220	50—70	—	—	1—5	—	0,03—0,06	—	18—25	200—300
5	70—90	—	20	330—380	—	—	—	8,5—9,0	50	50—300
6	70—90	—	—	330—380	—	—	—	8,5—9,0	50	50—300

* Электролит включен в ГОСТ 9.305—81.

Таблица 5.2

Результаты измерений в сульфатном электролите

Электролит №...; температура в начале опыта... °С; температура в конце опыта... °С;
 средняя катодная плотность тока $i_{\text{ср}} = \dots \text{А/м}^2$; площадь n -й секции $S_n = \dots \text{м}^2$; ток
 $I_{\text{общ}} = i_{\text{ср}} S_n \cdot 5 = \dots \text{А}$; продолжительность электролиза $\tau = \dots \text{мин.}$

Параметры системы	Номер секций катода				
	1	2	3	4	5

Падение напряжения на калиброванном
сопротивлении ΔU_n , мВ

Ток на секции* $I_n = \Delta U_n / r$, мА

Плотность тока на секции $i_n = \frac{I_n}{S_n}$, А/м²

Качество покрытия

* $\sum I_n$ должна соответствовать $I_{\text{общ}}$

воздухом, так и без него. Катоды — медные (латунные). Расчетная толщина медного покрытия 10 мкм. Описание ячейки дано в *приложении VI*, подготовка катодов-секций приведена в *приложении II* и *работе 1* (взвешивать катоды не надо). В процессе электролиза замеряют падение напряжения на калиброванных сопротивлениях и рассчитывают среднюю плотность тока на каждой секции разборного катода. Результаты измерений записывают в табл. 5.2. После электролиза катоды промывают водой, сушат и осматривают под микроскопом, например МИМ-7. Делают заключение об интервале допустимых плотностей тока и влиянии на него перемешивания.

Опыт 3. Изучить влияние блескообразующих добавок на качество медного покрытия.

Опыт проводят в угловой ячейке с разборным катодом с электролитом № 3 или № 4 (по указанию преподавателя) при 20 °С и средней катодной плотности тока 100—300 А/м². Медь осаждают на полированные и неполированные медные или латунные образцы. Расчетная толщина покрытия 10 мкм.

С помощью калиброванных сопротивлений определяют среднюю плотность тока на каждой секции. Результаты заносят в табл. 5.2. Степень блеска покрытия определяют с помощью фотометра (см. *приложение V. 2*). Делают вывод о влиянии природы блескообразующих добавок и подготовки поверхности катода на качество медного покрытия. Определяют интервал катодных плотностей тока при получении блестящих медных покрытий. Строят график зависимости степени блеска от катодной плотности тока.

Опыт 4. Исследовать влияние катодной плотности тока и добавки NH_4NO_3 на качество и выход по току меди в дифосфатном электролите.

Опыт проводят с электролитами № 5 и № 6 при 50°C и катодной плотности тока $100\text{--}150\text{ А/м}^2$ на стальных образцах, заweighиваемых под током или прошедших специальную предварительную подготовку, описанную во введении к работе.

В цель включают последовательно кулонометр и два электролизера с разборным катодом. Подготовка катодов-секций до и после электролиза приведена в *приложении II* и *работе 1*. Взвешивание катодов-секций проводят после их предварительной подготовки. Расчетная толщина медного покрытия 5 мкм.

Во время опыта замеряют падение напряжения на калиброванных сопротивлениях и рассчитывают среднюю плотность тока на каждой секции разборного катода. Результаты измерений записывают в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Результаты измерений в дифосфатном электролите

Электролит №...; температура в начале опыта... $^\circ\text{C}$; температура в конце опыта... $^\circ\text{C}$; средняя катодная плотность тока $i_{\text{ср}} = \dots\text{ А/м}^2$; площадь секции $S_n = \dots\text{ м}^2$; ток $I_{\text{общ}} = i_{\text{ср}} S_n \cdot 5 = \dots\text{ А}$; количество прошедшего электричества $m_{\text{Cu}}/g_{\text{Cu}} = \dots\text{ А}\cdot\text{ч}$.

Параметры системы	Номер секций катода				
	1	2	3	4	5

Масса, г:

 катода до электролиза
 катода после электролиза
 осажденного металла m_{Cu}

Количество электричества теоретическое

$$q_{\text{т}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{g_{\text{Cu}}}, \text{ А}\cdot\text{ч}$$

Падение напряжения на калиброванном сопротивлении ΔU_n , мВ

Ток на секции* $I_n = \Delta U_n / r$, мА

Плотность тока на секции $i_n = I_n / S_n$, А/м^2

Количество электричества, прошедшего через секцию $q_{\text{факт}} = I_n \tau$, $\text{А}\cdot\text{ч}$

Выход по току $\text{ВТ} = \frac{q_{\text{т}}}{q_{\text{факт}}} \cdot 100\%$

Качество покрытия

* $\sum I_n$ должна соответствовать $I_{\text{общ}}$

Для предотвращения пассивации медных анодов в дифосфатном электролите анодную плотность тока поддерживают в пределах 100—150 А/м².

Строят график зависимости выхода по току меди от катодной плотности тока с указанием верхнего предела допустимой катодной плотности тока для каждого электролита. Определяют прочность сцепления (см. приложение V. 6) медного покрытия с основой в зависимости от способа предварительной подготовки стального катода.

Опыт 5. Изучить влияние толщины на пористость и защитную способность медного покрытия.

Медное покрытие осаждают из электролита № 5 на специально подготовленные (см. введение к работе) стальные катоды при катодной плотности тока 200 А/м² и 50 °С. Толщина покрытия 1,0; 5,0 и 10,0 мкм. При расчете времени электролиза используют данные о выходе по току меди, полученные в опыте 4.

В качестве катодов можно применять образцы размером 2×5 см с дополнительным токоподводом для крепления к катодной штанге. На катодную штангу завешивают три образца. Ток рассчитывают на погруженную в электролит поверхность трех образцов. По истечении времени, необходимого для осаждения медного покрытия толщиной 1 мкм, один из образцов вынимают, ток уменьшают до значения, соответствующего поверхности двух образцов и т. д. Образцы после электролиза тщательно промывают водой и сушат.

Пористость и защитную способность покрытий определяют по методике, указанной в приложениях V. 4 и V. 5.

Опыт 6. Получить катодную поляризационную кривую выделения меди в электролитах №№ 2, 3 (или 4), 5 (или 6).

Поляризационную кривую снимают в гальваностатическом (гальванодинамическом) режиме в интервале катодных плотностей тока от 0 до 500—1200 А/м² в зависимости от природы электролита (см. табл. 5.1). Интервалы изменения катодной плотности тока (или скорость наложения тока) указывает преподаватель. Катодные поляризационные кривые строят в координатах $E_k = f(i_k)$ на одном графике. Из полученных результатов делают выводы о влиянии природы электролита (сульфатный и дифосфатный) и блескообразующих добавок на поляризацию при электроосаждении меди.

Опыт 7. Получить анодные поляризационные кривые на медном электроде в электролитах №№ 2 и 5 в потенциодинамическом режиме.

Скорость наложения потенциала и диапазон тока указывает преподаватель. Поляризационные кривые приводят в координатах $E_a = f(i_a)$ и дают объяснения полученным результатам.

РАБОТА 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Введение

Никель является электроотрицательным металлом (стандартный электродный потенциал $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25 \text{ В}$), но благодаря склонности к пассивированию приобретает более положительный потенциал и достаточную стойкость против действия атмосферы, щелочей и некоторых кислот. В гальванической паре с железом никель является катодом и, следовательно, надежно защищает основной металл (сталь) от коррозии только при отсутствии оголенных участков и пор в покрытии.

Для никелирования применяют сульфатно-хлоридные, сульфаматные, борфторидные, хлоридные электролиты. Наибольшее распространение получили сульфатно-хлоридные электролиты.

Электроосаждение никеля сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией.

Катодный и анодный процессы очень чувствительны к концентрации ионов водорода, которая должна соответствовать рН 2,8—5,8. На катоде одновременно с никелем всегда выделяется водород. С уменьшением значения рН в объеме раствора (рН₀) выход по току никеля падает, при повышенных значениях рН₀ — составляет 95—96 %. Из-за диффузионных ограничений по ионам гидроксония значение рН в прикатодном слое (рН_s) выше, чем рН₀, и может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. Последние включаются в катодный осадок и ухудшают его качество. Для поддержания постоянства рН 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 $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ или ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для никелирования при повышенных катодных плотностях тока применяют электролиты (содержащие эффективные буферные добавки) с низким значением рН₀ (2,0—3,5) при повышенной температуре (50—60 °С) 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.

Особенности 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 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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.

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 преимущественно перед никелем. Так как при малом содержании меди в растворе разряд ионов меди происходит на предельном токе, то осадки получаются губчатыми. Поэтому концентрация меди в электролите никелирования не должна превышать $0,01 \text{ г/дм}^3$. От меди электролит освобождают проработкой постоянным током при низких катодных плотностях 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. 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 электролизеры с вращающимися колоколами или барабанами.

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 $3\text{—}10 \text{ мкм}$. Такие покрытия имеют повышенные значения микротвердости, предела прочности, износостойкости, а также защитной способности.

Цель работы — ознакомление с процессом электрохимического никелирования; исследование качества (по внешнему виду) и некоторых физико-химических свойств никелевых покрытий и КЭП на основе никеля; изучение особенностей процесса никелирования в электролизере барабанного типа.

Методика проведения работы

Опыты проводят в электролитах, составы которых приведены в табл. 6.1.

Перед началом электролиза с помощью рН-метра определяют кислотность исследуемых электролитов. Если необходимо, электролиты подкисляют до указанных значений рН добавлением 1 н. раствора серной кислоты, а электролит № 4 — концентрированной соляной кислотой; подщелачивают — карбонатом никеля при нагревании с последующим фильтрованием в последнем случае. После электролиза снова определяют кислотность электролитов. В процессе электролиза контролируют температуру электролитов.

Принципиальная схема установки для проведения электролиза приведена в *приложении I*. Подготовка катодов перед электролизом дана в *приложении II*. Опыты 1—3 проводят в угловой ячейке с разборным пятисекционным катодом, изготовленным из медной или латунной фольги. Описание ячейки дано в *приложении VI*, подготовка катодов-секций — в *приложении II* и *работе I*.

При определении выхода по току в ячейке с разборным катодом необходимым условием является получение компактных покрытий и постоянство тока в цепи и на каждой секции катода. Это достигается применением стабилизированного источника постоянного тока и выбором плотности тока, при которой никелевое покрытие получается хорошего качества по всей поверхности катода.

По указанию преподавателя (в зависимости от продолжительности занятия) проводят от одного до шести опытов, например опыты 1, 3 и 5 или 4, 6 или 2, 7 при продолжительности занятия 6 ч.

Опыт 1. Изучить влияние кислотности, температуры электролита и природы буферной добавки на качество никелевого покрытия и выход по току никеля.

В цепь электролиза последовательно включают кулонометр и две ячейки с разборным катодом и электролитами № 1 и № 2 (№ 2 и № 3 или № 1 и № 4) при 50 °С, а затем с электролитами № 1 и № 2 при 20 °С (по указанию преподавателя). Среднюю катодную плотность тока при 50 °С для электролита № 1 выбирают от 200 до 300 А/м² и при 20 °С — от 100 до 200 А/м², для электролитов №№ 2, 3 и 4 — от 200 до 500 А/м² (по указанию преподавателя). Опыт проводят при одинаковой средней плотности тока для обоих электролитов. Расчетная средняя толщина покрытия около 10 мкм. Катоды взвешивают перед опытом. В процессе электролиза 2—3 раза измеряют падение напряжения на калиброванных сопротивлениях и рассчитывают среднюю плотность тока на каждой секции разборного катода.

Таблица 6.1

Составы электролитов никелирования и режимы электролиза

Номер электролита	Концентрация, г/дм ³							
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	NaCl	H ₃ BO ₃	яктарная кислота	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
1*	230—320	40—60	—	—	25—40	—	—	—
2	230—320	40—60	—	—	25—40	—	—	—
3	250—300	25—30	—	—	—	28—32	—	—
4	—	25—30	170—185	—	—	—	—	—
5*	250—300	—	—	10—15	25—40	—	—	5—6
6*	230—320	30—60	—	—	30—40	—	—	—
7*	240—360	25—45	—	—	30—40	—	—	—
8	170—180	25—30	60—65	—	—	—	—	—
9*	130—180	—	—	8—15	30—40	—	15—25	50—80

Продолжение табл. 6.1

Номер электролита	Концентрация, г/дм ³							
	динатриевая соль нафталин-1,5-дисульфокислоты	1,4-бутиндиол	сахарин	фталимид	микропоршок карбида кремния КЗМЗ	продукт АДЭ-3	Cr ₂ O ₃	pH
1*	—	—	—	—	—	—	—	5,0—5,2
2	—	—	—	—	—	—	—	1,8—2,0
3	—	—	—	—	—	—	—	2,0—3,5
4	—	—	—	—	—	—	—	4,3—4,7
5*	1,5—2,0	0,2—0,5	—	—	—	—	—	4,5—5,5
6*	—	0,12—0,3	0,3—2,0	0,08—0,12	—	—	—	3,0—5,0
7*	—	—	1,5—2,0	—	90—150	0,5—0,75	—	3,9—4,5
8	—	—	—	—	—	—	80—100	4,3—4,7
9*	—	0,12—0,3	0,3—2,0	—	—	—	—	3,0—5,0

Примечания. 1. При получении на покрытии литинга в электролит вводят антипигментные добавки: 0,05—0,1 г/дм³ лаурилсульфата натрия для электролитов №№ 3 и 4 и 0,5—2,0 г/дм³ НИА-1 для электролитов №№ 5 и 6.

2. Электролиты, отмеченные звездочкой, включены в ГОСТ 9.305—81.

После электролиза катоды с никелевым покрытием промывают водой, сушат и удаляют лак, взвешивают и осматривают под микроскопом. Результаты измерений заносят в таблицу (по форме табл. 5.2).

Делают выводы о влиянии изученных факторов на выход по току никеля, качество никелевого покрытия.

Опыт 2. Изучить влияние блескообразующих и выравнивающих добавок на качество никелевого покрытия.

Опыт проводят в двух последовательно соединенных ячейках с разборным катодом в электролитах № 5 и № 6 при одинаковой катодной плотности тока от 150 до 300 А/м² (по указанию преподавателя) и температуре 50 °С. Расчетная средняя толщина покрытия около 10 мкм. Никелевые покрытия осаждают на полированные медные (латунные) катоды-секции. С помощью калиброванных сопротивлений определяют среднюю плотность тока на каждой секции. Результаты заносят в таблицу (по форме табл. 5.2).

Делают выводы о влиянии природы органических добавок на качество никелевого покрытия, определяют также интервал плотностей тока получения блестящих покрытий.

Степень блеска никелевых покрытий оценивают с помощью фотометра (см. приложение V.2). Строят график зависимости степени блеска от катодной плотности тока для двух изученных электролитов.

Опыт 3. Изучить влияние вредных примесей меди и цинка в электролите № 1 на качество никелевого покрытия.

Опыты проводят в ячейке с разборным катодом при 20 °С и средней катодной плотности тока 50—100 А/м² (по указанию преподавателя). В электролит добавляют сульфат меди или цинка в количестве, превышающем допустимую концентрацию в 3—5 раз (по указанию преподавателя). Расчетная средняя толщина никелевого покрытия около 5 мкм. В процессе электролиза измеряют падение напряжения на калиброванных сопротивлениях и рассчитывают среднюю плотность тока на каждом катоде-секции. Результаты записывают в таблицу (по форме табл. 5.2). Полученные покрытия осматривают под микроскопом. Делают выводы о влиянии изученной примеси на качество никелевого покрытия при различных катодных плотностях тока.

Опыт 4. Определить зависимость пористости от толщины никелевого покрытия и КЭП никель-карбид кремния или никель-оксид хрома.

Покрытия осаждают на стальные катоды из электролита № 1 (или № 4 и № 8) при 50 °С и катодной плотности тока 300 А/м², перемешивании электролита сжатым воздухом или качании катодной штанги. В качестве катодов используют образцы, например, размером 2 × 5 см с дополнительным токопод-

водом для крепления к катодной штанге. Толщина покрытия 1,0; 5,0 и 15 (20) мкм. На катодную штангу завешивают три образца. Ток рассчитывают на погруженную в электролит поверхность трех образцов. По истечении времени, необходимого для осаждения покрытия толщиной 1 мкм, один из образцов вынимают, не прерывая электролиза, ток уменьшают до значения, соответствующего поверхности двух образцов и т. д. Образцы с покрытием тщательно промывают водой и сушат. Пористость покрытий определяют по методике, указанной в *приложении V.4*. Делают вывод о влиянии толщины и наличия второй фазы в покрытии на его пористость.

Опыт 5. Определить микротвердость никелевых покрытий и КЭП на основе никеля, полученных из различных электролитов.

Покрытия осаждают на стальные катоды из электролитов №№ 1, 5 и 7 (или №№ 3, 4, 6 и 8) при 50 °С, катодной плотности тока 300 А/м². Электролиты №№ 7 и 8 перемешивают. Толщина покрытия 20 (15) мкм. В качестве катода можно взять стальные образцы размером 2 × 5 см.

Микротвердость определяют по методике, указанной в *приложении V.7*. Сопоставляют микротвердость блестящих и матовых никелевых покрытий и КЭП никель-карбид кремния (никель-оксид хрома).

Опыт 6. Определить выход по току при никелировании в барабанном электролизере.

Устройство электролизера с вращающимся барабаном показано на рис. 6.1. На барабане 3 шестигранной формы расположены шесть окон 8, которые закрываются выдвижными перфорированными крышками из органического стекла. Ток к покрываемым деталям подводят сбоку барабана, через полую ось 4.

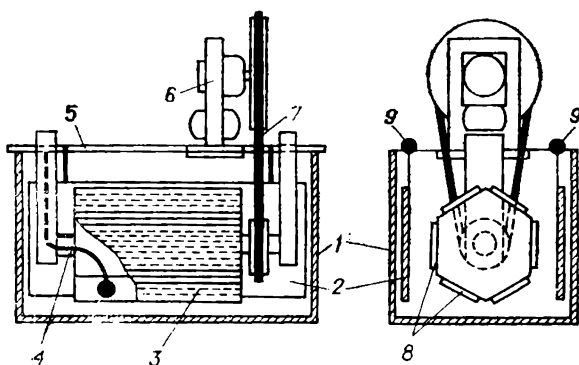


Рис. 6.1. Электролизер барабанного типа:

1 — ванна; 2 — анод; 3 — барабан; 4 — токоподвод; 5 — катодная штанга; 6 — электродвигатель; 7 — ременная передача; 8 — окна для загрузки деталей; 9 — анодные штанги

Аноды 2 расположены вне барабана и завешены в ванне 1 при помощи анодных штанг 9.

Перед загрузкой в барабан вместимостью около 1 дм³ стальные детали (шайбы, гайки, болты и т. п.) взвешивают (общая масса в пределах 100—300 г) и подвергают очистке химическим способом (см. приложение II). Протравленные и промытые холодной водой детали загружают в барабан, который затем погружают в электролизер. Опыты проводят в электролите № 5 (№ 4 или № 9). Значение тока, проходящего через электролизер, устанавливают из расчета общей поверхности деталей и средней плотности тока 50—100 А/м² для электролитов №№ 5 и 9 и 100—200 А/м² для электролита № 4. Время выдержки деталей под током в барабане рассчитывают, исходя из заданной преподавателем толщины покрытия (10 мкм). Рассчитанную продолжительность электролиза увеличивают на 15—25 % из-за возможного уменьшения толщины покрытия вследствие взаимного трения деталей и недостаточной равномерности их перемешивания.

В течение всего времени работы через каждые 10—20 мин записывают значение тока, напряжение на электролизере и температуру электролита. Покрытые детали промывают сначала холодной, затем горячей водой, сушат в термостате при 60—100 °С и взвешивают.

Количество электричества, прошедшего за время опыта, определяют с помощью медного кулонометра. Рассчитывают выход по току никеля, осажденного на деталях (см. приложение IV). Результаты заносят в таблицу (см. приложение VII).

Опыт 7. Получить катодную поляризационную кривую выделения никеля и водорода в электролитах №№ 1, 3 (или 4), 5 (или 6).

Поляризационную кривую снимают в потенциодинамическом режиме при скорости наложения потенциала 2 мВ/с. Катодные поляризационные кривые строят в координатах $E_k = f(i_k)$ на одном графике. Делают выводы о влиянии природы буферных и блескообразующих добавок на поляризационные кривые электроосаждения никеля.

Опыт 8. Получить анодную поляризационную кривую на никелевом электроде в электролите № 1, а также в растворе сульфата никеля и борной кислоты (концентрации такие же, как в электролите № 1).

Анодные кривые снимают в потенциодинамическом режиме при скорости наложения потенциала 8—10 мВ/с. Поляризационные кривые строят в координатах $E_a = f(i_a)$ на одном графике. Делают выводы о влиянии хлорид-иона на анодный процесс.

РАБОТА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

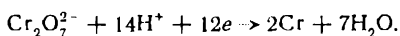
Введение

Хром принадлежит к числу электроотрицательных металлов. Стандартный электродный потенциал $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,74$ В. Благодаря сильно выраженной склонности к переходу в пассивное состояние его стационарный потенциал имеет более положительное значение. Пассивностью хрома объясняется его коррозионная стойкость. Поэтому хром устойчив в тех средах, которые способствуют его пассивации. Хром обладает высокой стойкостью против коррозии в обычной атмосфере и загрязненной агрессивными газами (SO_2). По отношению к железу, меди и никелю электрохимический хром ведет себя как покрытие катодного характера, поэтому он защищает эти металлы от коррозии только при отсутствии пор в покрытии.

Высокая отражательная способность, сохраняющаяся длительное время в условиях эксплуатации, обуславливает применение хромового покрытия для декоративных целей в машиностроении и приборостроении, при изготовлении рефлекторов. Вследствие высокой твердости и износостойкости хромовые покрытия используют для повышения сопротивления износу, например, штампов и матриц, а также деталей, работающих на истирание.

Основным компонентом электролитов для осаждения хрома является оксид хрома(VI) (хромовый ангидрид). Однако при электролизе раствора CrO_3 хром не выделяется, образуются продукты неполного восстановления шестивалентного хрома в виде тонкой радужной пленки и выделяется водород. Электроосаждение хрома в виде металла возможно только в присутствии посторонних (каталитических) анионов, например SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- .

В универсальном электролите оптимальное соотношение концентраций (г/дм^3) CrO_3 и H_2SO_4 равно 100:1 (см. табл. 7.1, электролит № 1). Автоматическое поддержание в электролите необходимой концентрации посторонних анионов достигается введением малорастворимых солей — SrSO_4 , K_2SiF_6 (электролит № 2). Предполагается, что при электродных потенциалах отрицательнее $E = -1,0$ В (20°C) металлический хром выделяется в результате непосредственного разряда анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или CrO_4^{2-} по реакции:



Параллельно протекают процессы выделения водорода и образования Cr^{3+} , на которые при более положительных потенциалах затрачивается 100 % количества электричества.

Поэтому в электролите постоянного состава для каждой температуры существует определенный минимум плотности тока, ниже которого осаждения хрома не происходит. Для хромирования применяют достаточно высокие плотности тока — в интервале $1\text{—}10\text{ кА/м}^2$, что приводит к повышению напряжения на электролизере до 12 В и выделению значительного количества джоулевой теплоты. Выход по току хрома растет с повышением плотности тока. Поэтому электролиты хромирования имеют плохую рассеивающую способность. Это связано также с тем, что катодная поляризация мало изменяется с плотностью тока. 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.

Качество и свойства осадков при постоянном составе электролита зависят от соотношения плотности тока и температуры. По мере повышения температуры в электролитах № 1 и № 2 происходит переход матовых осадков серого цвета сначала в светлые блестящие, затем в матовые молочные. Наибольший интервал плотностей тока для получения блестящих и твердых осадков соответствует в электролите № 1 средним температурам $40\text{—}60^\circ\text{С}$. Блестящие осадки хрома толщиной до 1 мкм применяют в качестве внешнего слоя трехслойного защитно-декоративного покрытия Cu—Ni—Cr на стали. 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, в сравнении с блестящими, меньшую твердость, но обладают и меньшей пористостью, что обеспечивает их хорошую защитную способность.

В состав электролита № 3 входят кроме CrO_3 и H_2SO_4 также NaOH , связывающий частично CrO_3 в тетрахромат $\text{Na}_2\text{O} \times \times 4\text{CrO}_3$, и восстановитель — сахар — для получения несколько более высокого, чем в электролитах № 1 и № 2, содержания трехвалентного хрома. Поскольку тетрахромат разлагается при повышенной температуре, электролит можно использовать только при $20\text{—}25^\circ\text{С}$. При плотностях тока $1\text{—}6\text{ кА/м}^2$ получают матовые покрытия, относительно мало пористые, умеренной твердости, которые можно полировать.

Так называемые черные хромовые покрытия, состоящие в основном из гидроксидов, оксидов и гидрида хрома, применяют для получения поверхности с низкой отражательной способ-

ностью, например в оптическом приборостроении, для защитно-декоративной отделки. Эти покрытия, которые можно наносить на углеродистые и нержавеющие стали, медные, никелевые, цинковые сплавы, блестящий или молочный хром, обладают также достаточно высокой износостойкостью и защитной способностью.

Цель работы — ознакомление с процессом хромирования и выяснение влияния условий электролиза на характер катодных поляризационных кривых, выход по току металла, кроющую способность электролитов, качество и некоторые свойства покрытий (блеск, пористость, микротвердость).

Методика проведения работы

В табл. 7.1 приведены составы электролитов и частично режимы электролиза для выполняемых опытов. В таблице не указаны опыты 1—3, так как все необходимые данные приведены в тексте. Выбор режимов электролиза в каждом опыте определяет преподаватель. Исходные данные и результаты опытов записывают в таблице по форме, приведенной в *приложении VII*, или в соответствии с указаниями в отдельных опытах. Во всех опытах поддерживают заданную температуру. Измеряют напряжение на электролизере с целью расчета баланса напряжения.

Форму и размер образцов выбирают в соответствии с *приложением III*.

При последовательном соединении нескольких электролизеров различная плотность тока в них достигается применением образцов, отличающихся размером поверхности (например, опыт 2), различная толщина покрытия достигается не одновременным выключением ванн (см. *приложение I*, рис. I), как, например, в опыте 7.

Если задана толщина покрытия, выход по току для расчета продолжительности электролиза указывает преподаватель. Материал основы, если это не указано в описании опыта, малоуглеродистая сталь. Подготовка образцов перед электролизом и их обработка после него указаны в *приложении II*.

Снятие хромовых покрытий. Многократно используемых образцов (например, опыты 1—3) 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 1. Исследовать катодный процесс в электролитах № 1 и № 4 при 25 °С методом снятия потенциостатических или потенциодинамических (скорости развертки 0,02—1,0 В/мин) поляризационных кривых в интервале потенциалов от стационарного до $E \approx -1,2$ В на хромированной торцевой поверхности

Таблица 7.1

Составы электролитов и режимы электролиза

Номер электролита	Состав электролита		Температура, °C	Катодная плотность тока, кА/м ²	Номер опыта
	компонент	концентрация, г/дм ³			
1*	CrO ₃	250	20—25	2—5	4.1
	H ₂ SO ₄	2,5	20—25	0,5—1	4.1
			45—60	2—5	4.1, 5.1
			45—60	0,5—1	4.1
			45—55	4,5—5	6.1, 7.1
			70—75	2—3	6.1, 7.1
2*	CrO ₃	170	20—25	4—7	4.2
	SrSO ₄	6	20—25	1,5—2,5	4.2
			55—65	4—7	4.2, 5.2
			55—65	0,5—1	4.2
			55—65	4—7	6.2
			70—75	2,2—5	6.2
3*	CrO ₃	400	15—25	2—8	6.3, 7.3
	H ₂ SO ₄	3			
	NaOH	60			
	Сахар	1—2			
4	CrO ₃	250	15—25	10—30	
5	CrO ₃	400			
	H ₃ BO ₃	15—20			
	NaNO ₃	7—10			

Примечания: 1. Для уменьшения уноса электролита с выделяющимися газами во все электролиты вводят хромин (0,5—2 г/дм³)—соединение, снижающее поверхностное натяжение на границе раствор—воздух.

2. В электролитах №№ 4 и 5 не допускается присутствия H₂SO₄. Ее удаляют из CrO₃ введением расчетного количества BaCO₃.

3. Для электролита № 2 используют ванну из титана.

4. Электролиты, отмеченные звездочкой, включены в ГОСТ 9.305—84.

проволоки из платины, впаянной в стекло, или стали, впрессованной в тефлон.

После построения поляризационных зависимостей (в отчете приводят соответствующие таблицы и графики) делают заключение о влиянии постороннего аниона на характер катодного процесса.

Опыт 2. Проследить процесс разрушения пленки, образующейся при электроосаждении хрома и состоящей из продуктов восстановления CrO₃, путем визуального наблюдения поверхности образцов под микроскопом.

Электролиз ведут, задавая потенциал, измеряя ток и рассчитывая плотность тока, в электролизере с разделением катодного и анодного пространств. Анод — свинец, катод — вертикально

расположенный стальной диск, запрессованный в тефлон, площадью 1 см², к которому подведен капилляр электролитического ключа.

Катод хромируют, отмечая состояние его поверхности при потенциале $E \approx -1,0$ В, затем снижают потенциал до значений, соответствующих неполному восстановлению CrO_3 ($E \approx -0,3$ В), и отмечают стадии разрушения пленки в зависимости от продолжительности выдержки (от 5 с до 1 мин). Используют длиннофокусный микроскоп типа МБС, подбирая увеличение от $\times 10$ до $\times 100$, и разбавленные электролиты, например CrO_3 (50 г/дм³), без добавки и в присутствии H_2SO_4 , концентрация которой варьируют от 0,05 до 10 г/дм³.

Опыт 3. Провести в ячейке Хулла (описание ячейки, выбор тока и оформление результатов см. в *приложении VI*) сравнительное изучение влияния плотности тока и температуры на внешний вид покрытий и кроющую способность электролитов.

Для электролитов №№ 1—3 катоды медные или латунные, для электролита № 4 — катоды из стали, для электролита № 5 — из меди, латуни, стали. Сопоставить: а) в одном электролите (№ 1 или № 2) влияние плотности тока и температуры; б) в двух электролитах (например, № 1 и № 3 или № 2 и № 3) влияние плотности тока при температуре 20—25 °С. Показать, что в электролите № 4 в отсутствие добавок посторонних анионов ни при одном из режимов, использованных в предыдущих опытах с электролитами №№ 1—3, хром на катоде не выделяется.

В электролите № 5 выяснить влияние температуры и плотности тока на качество осадка черного хрома, показать, что при введении в электролит 0,1 г/дм³ H_2SO_4 и более осадок черного хрома не образуется.

Опыт 4. Исследовать влияние плотности тока и температуры на выход по току хрома и внешний вид покрытия.

Опыт проводят в четырех последовательно соединенных электролизерах с электролитом № 1 (опыты 4.1) или № 2 (опыты 4.2) при двух плотностях тока и двух температурах для каждой плотности тока. Продолжительность электролиза 30—40 мин.

Опыт 5. Определить отражательную способность покрытия.

Хром толщиной около 1 мкм осаждают из электролита № 1 (опыт 5.1) или № 2 (опыт 5.2): а) на блестящую после механической или электрохимической полировки поверхность медной фольги; б) на образцы, покрытые блестящим никелем (см. работу 6, электролиты № 4 и № 5); в) на неполированную сталь. Блеск или отражательную способность покрытий определяют в соответствии с *приложением V. 2*.

Опыт 6. Выяснить влияние условий электролиза на твердость покрытий.

Проводят испытания покрытий толщиной 5—6 мкм (см. приложение V. 7), полученных на полированных образцах из закаленной стали (например, лезвие бритвы) из электролита № 3 (опыт 6.3) при плотности тока 5—6 кА/м² и из электролитов № 1 (опыты 6.1) или № 2 (опыты 6.2). В указанных условиях образуются блестящие осадки с повышенной твердостью и более мягкие — молочные осадки. Электролизеры соединяют последовательно.

Для сравнения определяют микротвердость медных (условия осаждения см. в табл. 5.1) и никелевых (см. табл. 6.1) покрытий толщиной 20—25 мкм, полученных на полированной латуни.

Опыт 7. Исследовать влияние состава электролита и режима электролиза на пористость (трещиноватость) покрытий.

Опыты проводят на образцах цилиндрической формы или на дисках. Толщину покрытия проверяют толщиномером (см. приложение V. 3) или оптиметром (по разности толщин образца до и после электролиза в одних и тех же точках). На одной установке с тремя последовательно включенными электролизерами из электролитов № 1 (опыт 7.1) или № 2 (опыт 7.2) и из электролита № 3 при плотности тока 2 кА/м² получают покрытия толщиной 2, 5, 10, 15 мкм, пористость которых определяют по методике, приведенной в приложении V. 4. Таблицы и кривые зависимости «число пор на 1 см² — толщина покрытий (мкм)» для двух режимов электролиза представляют в отчете вместе с образцами и бумагой с отпечатками пор.

Измерение пористости может быть заменено коррозионными испытаниями согласно приложению V. 5.

Одновременно на другой установке с двумя последовательно включенными электролизерами из электролитов № 1 и № 2 при тех же режимах получают осадки толщиной 8—110 мкм, пористость которых выявляют анодным травлением* в отдельной ванне с электролитом № 1 при 50—55°C, плотности тока 3 кА/м² и удельном количестве электричества до 500 А·ч/м². Анодное растворение, протекающее с выходом по току около 105 % в расчете на Cr⁶⁺ (частично образуется Cr³⁺), идет не только по поверхности покрытия, но в трещинах и порах. Поэтому действительное снижение толщины покрытия несколько меньше рассчитанного по уравнению (4) приложения IV. Поверхность осадка рассматривают под микроскопом (увеличение от $\times 15$ до $\times 200$) с рисовальным аппаратом и зарисовывают — до травления и во время травления, через каждые 80 А·ч/м². Рисунки представляют в отчете с заключением о степени пористости и характере сетки трещин в зависимости от длительности травления и условий электролиза.

* В связи с большой продолжительностью наращивания такого осадка эту часть опыта выполняют, если запытие рассчитано на 8—10 ч.

РАБОТА 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВА

Введение

Электроосаждение сплавов является одним из эффективных методов улучшения качества металлических покрытий. Покрытия сплавами часто обладают более высокими антикоррозионными и лучшими декоративными свойствами, большей твердостью, износо- и жаростойкостью по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами.

Известны электрохимические сплавы, обладающие особыми физико-механическими и механическими свойствами: магнитной проницаемостью, сверхпроводимостью, паяемостью, полупроводниковыми, антифрикционными и др.

Совместное восстановление ионов двух металлов возможно, когда потенциалы их разряда (E_1 и E_2) равны или близки, т. е. когда

$$E_1^\circ + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^\circ + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2.$$

Здесь E_1° и E_2° — стандартные потенциалы металлов; a_1 , a_2 — активности ионов металлов; η_1 , η_2 — перенапряжения; z_1 , z_2 — степени окисленности ионов.

Если потенциалы выделения двух металлов различны, то для их сближения применяют следующие методы. При близких значениях стандартных потенциалов и перенапряжений двух металлов (в растворах простых солей) потенциалы их выделения сближают путем уменьшения активности ионов более электроположительного металла и увеличения активности ионов менее электроположительного металла. Когда стандартные потенциалы металлов заметно различаются, сближение потенциалов выделения таким путем практически невозможно, так как при изменении активности в 10 раз значение равновесного потенциала сдвигается всего на 0,058 В для одновалентных ионов и на 0,029 В — для двухвалентных.

Наиболее эффективным методом сближения потенциалов является образование прочных комплексных соединений ионов выделяемых металлов. Подбирают такие комплексообразующие лиганды, которые позволяют получить комплексы электроположительного металла более прочными, чем электроотрицательного металла, и, следовательно, уменьшают активность ионов более электроположительного металла в большей степени, чем активность ионов менее электроположительного металла. Это приводит к сближению потенциалов выделения металлов как за счет сближения их равновесных потенциалов, так и за счет изменения значений перенапряжений, которые зависят от

природы комплексного иона и избытка лиганда в растворе. В качестве таких комплексообразователей широкое распространение получили цианиды, дифосфаты, аммиакаты, фториды, станнаты, цинкаты. Используют также добавки таких ПАВ, которые вызывают более сильное торможение реакции разряда ионов электроположительного металла по сравнению с электроотрицательным металлом.

При электроосаждении сплава возможно как повышение скорости разряда ионов, т. е. облегчение процесса образования сплава (*деполяризация*), так и уменьшение скорости — затруднение разряда ионов (*сверхполяризация*). Эффект деполяризации проявляется в результате взаимодействия компонентов сплава при образовании кристаллической решетки твердого раствора или химического соединения. В этом случае облегчение выделения сплава объясняется уменьшением парциальной молярной энергии образования компонентов осадка. Такое влияние отмечается при электроосаждении сплавов Sn — Ni, Sn — Pb, Cu — Zn, Cu — Sn и др.

Физико-химические свойства сплава зависят от относительного содержания в нем компонентов. Поэтому, если состав сплава сильно изменяется в зависимости от плотности тока, то на рельефной поверхности изделий вследствие неравномерного распределения тока осадки сплава будут различными по составу, структуре и другим свойствам.

При электроосаждении сплавов применяют аноды из термического сплава (латунь, бронза, олово — свинец), а также из отдельных металлов, входящих в состав сплава, с отдельной или общей подводкой тока к ним. В случае использования анодов из одного металла убыль ионов второго металла компенсируется добавлением в электролит его соли.

Сплавы на основе олова. Одним из недостатков покрытий чистым оловом является быстрая потеря способности к пайке (после 1—2 недель), а также образование самопроизвольно растущих нитевидных кристаллов («вискеров» или «усов»), что недопустимо при изготовлении радиоэлектронных приборов, особенно печатных плат. Легирование олова висмутом, никелем, свинцом, кобальтом предотвращают как возникновение «усов», так и аллотропные видоизменения олова при низких температурах, сопровождающиеся превращением его в порошкообразное состояние («оловянная чума»). Кроме того, сплавы Sn — до 1 % Bi, Sn — до 1 % Co, Sn — 10—60 % Pb (матовые после оплавления или блестящие) значительно дольше, чем олово (до года), сохраняют способность к пайке.

Сплав олово—никель. Покрытие сплавом олово—никель (35 % Ni и 65 % Sn) отличается высокой антикоррозионной стойкостью и получается блестящим непосредственно из ванны. Хорошая химическая стойкость в растворах многих кислот, по-

вышенная твердость, износостойкость и ряд других свойств определили возможность его широкого использования.

Стандартные потенциалы этих металлов близки ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$, $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$), однако никель из простых электролитов осаждается при значительно более высоких перенапряжениях, чем олово.

Совместное осаждение Sn и Ni на катоде достигается при добавлении фторидов к хлоридам олова и никеля, которые образуют с оловом прочные комплексные анионы SnF_4^{2-} и $\text{SnF}_2\text{Cl}_2^{2-}$. При этом равновесный и катодные потенциалы олова приобретают более электроотрицательные значения. Благодаря этому при определенных плотностях тока достигается сближение потенциалов выделения этих металлов на катоде. Совместному осаждению Sn и Ni способствует также неодинаковая деполяризация при разряде ионов обоих металлов вследствие образования химического соединения NiSn.

Состав сплава мало зависит от изменения концентрации компонентов в электролите в рабочем интервале плотностей тока 50—400 А/м², температуры и pH раствора (табл. 8.1). Однако на свойства осадков (особенно на внутренние напряжения) температура и pH раствора оказывают существенное влияние. Осадки сплава с меньшими внутренними напряжениями получают из хлорид-фторидного электролита при 70 °С и pH 2,5.

Сплав олово—свинец. Сплав Sn—10—60 % Pb находит широкое применение в промышленности как антифрикционное покрытие, для защиты от коррозии и облегчения пайки деталей, а также в качестве функционального покрытия в производстве печатных плат.

Стандартные потенциалы Sn и Pb близки и восстановление ионов этих металлов из растворов простых солей происходит при незначительной поляризации. Поэтому можно получать

Таблица 8.1

Зависимость состава сплава олово—никель от плотности тока

Плотность тока, А/м ²	Состав сплава (%) при pH 2,5 и 70 °С		Состав сплава (%) при pH 4,5 и 55 °С	
	никель	олово	никель	олово
50	44,0	56,0	42,0	58,0
100	42,0	58,0	37,0	63,0
150	41,0	59,0	35,5	64,5
200	38,0	62,0	34,0	66,0
300	36,0	64,0	32,5	67,5
400	35,0	65,0		

сплавы различного состава путем изменения относительной концентрации солей Sn и Pb в электролите. Для электроосаждения сплава Sn — Pb чаще применяют фторборатные электролиты, в которых оба металла находятся в виде соответствующих солей. Для предупреждения окисления Sn^{2+} в Sn^{4+} , а также для улучшения растворения анодов в электролите необходим избыток борфтористоводородной кислоты. В электролит вводят также борную кислоту для связывания фтористоводородной кислоты, образующейся в растворе в результате гидролиза HBF_4 по уравнению: $\text{HBF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBF}_3\text{OH} + \text{HF}$.

С повышением плотности тока содержание олова в сплаве увеличивается, так как потенциалы выделения Sn имеют несколько более отрицательные значения по сравнению с потенциалами выделения Pb.

В производстве печатных плат используют блестящие покрытия сплавами, которые сохраняют способность к пайке без оплавления до 18 месяцев, а также проявляют высокую химическую стойкость в растворах травителей, применяющихся для вытравливания меди с поверхности печатных плат. Электроосаждение блестящих осадков в присутствии композиции органических добавок сложного состава, неионогенных ПАВ и формальдегида, ингибирующих процесс электроосаждения сплава, протекает при плотности тока в 2—3 раза большей обычной. Среди известных блескообразующих добавок наиболее стабильными по составу являются композиции типа «Станекс-3НЗ» и «Линмеда ПОС-1», которые получили широкое применение в промышленности. Высокая рассеивающая способность электролита позволяет обеспечить максимально возможную равномерность покрытия по толщине в отверстиях печатных плат.

Сплав олово—висмут. Наиболее простым для электроосаждения сплава Sn — Вi является электролит, в состав которого входят сульфаты олова и висмута, серная кислота и добавки органических ПАВ. Из этого электролита светлые мелкокристаллические осадки получаются при плотностях тока до 200 А/м^2 при $18\text{—}25^\circ\text{C}$ с высоким выходом по току. Аноды — из олова, убыль в электролите висмута восполняется добавлением его соли.

Цель работы — ознакомление с процессом электроосаждения сплавов олово — никель, олово — свинец и олово — висмут; выяснение условий совместного осаждения металлов и влияния отдельных факторов на состав и свойства получаемых сплавов.

Методика проведения работы

Составы электролитов для осаждения сплавов и режимы электролиза приведены в табл. 8.2. Учитывая агрессивность и токсичность хлорид-фторидных электролитов, электролиз сле-

Таблица 8.2
Составы электролитов и режим электролиза

Помер электролита	Концентрация, г/дм ³									
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	SnCl ₂ ·2H ₂ O	SuSO ₄	H ₂ SO ₄	NH ₄ F	H ₃ BO ₃	Bi(NO ₃) ₃	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Pb(BF ₄) ₂	Sn(BF ₄) ₂
1 *	250—300	45—50	—	—	60—70	—	—	—	—	—
2	300	—	—	—	60	30	—	130	—	—
3	—	50	—	—	60	30	—	130	—	—
4 *	—	—	—	—	—	20—40	—	—	60—88	6—10
5 *	—	—	—	—	—	25—40	—	—	23—42	35—60
6 *	—	—	—	—	—	15—35	—	—	5,5—8,5	11—15
7	—	—	—	—	—	15—35	—	—	25	60
8 *	—	—	40—60	100—110	—	—	0,5—1,5	—	—	—

Продолжение табл. 8.2

Помер электролита	Концентрация, г/дм ³							pH	Температура, °C	Плотность тока, А/м ²	Материал анода
	свобод. ион. ДС	элемент. ПОС-1	ст.-исекс-313	ПВР-4	ОС-20	клей ст.-лярный или пентон	форза-лин				
1 *	—	—	—	—	—	—	—	2—3	70 или 50	50—400	Никель
2	—	—	—	—	—	—	—	2,5; 4,5	70 или 50	100	»
3	—	—	—	—	—	—	—	2,5; 4,5	70 или 50	100	Олово
4 *	—	—	—	50—100	—	0,5—1	—	—	18—30	100—200	Сплав 90 % Pb, 10 % Sn
5 *	—	—	—	40—100	—	3—5	—	—	18—30	100—200	Сплав 40 % Pb, 60 % Sn
6 *	5—12	0,4—0,8	—	100—350	—	—	—	—	15—25	300—400	Сплав ПОС-60
7	—	—	—	350—400	25	—	20 **	—	15—25	300—800	То же
8 *	—	—	5 *	—	4—5	—	—	—	15—25	50—200	Олово

* Электролит включен в ГОСТ 9.305—81. ** В см³/дм³.

Таблица 8.3

Экспериментальные данные

Номер электро- дата	Плотность тока, А/м ²	Массовая доля компонен- тов сплава, %	Выход по току сплава, %	Парциальная плотность тока, А/м ²		Деполаризация, мВ		Микро- твердость, Па
				олово	никель	олово	никель	

дует проводить в ячейках из несиликатного материала (например, полиэтилена, оргстекла) в вытяжном шкафу. Для измерения потенциалов применяют капилляр электролитического ключа из фторопласта, электрод сравнения выносят в отдельный сосуд, соединенный с капилляром электролитическим ключом.

Схема установки для электролиза и условия подготовки образцов перед опытом приведены в *приложениях I и II*. Результаты опытов записывают в табл. 8.3.

В а р и а н т I

Опыт 1. Исследовать зависимость состава сплава олово—свинец и его выхода по току от концентрации солей металлов в электролите.

В цепь электролиза включают последовательно два электролизера с электролитами № 4 и № 5 (см. табл. 8.2). При 200 А/м² на предварительно взвешенных катодах из полированной нержавеющей стали осаждают сплав в течение 1 ч. После окончания электролиза катоды промывают холодной и горячей водой, сушат и взвешивают на аналитических весах. В обоих случаях определяют содержание свинца в сплаве комплексометрическим методом и выход по току сплава.

Определение содержания свинца в сплаве. Точную навеску осадка (около 0,1 г), снятого с катода, растворяют в HNO₃ (1:1), переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 20 см³ раствора помещают в коническую колбу на 300 см³, добавляют 100 см³ дистиллированной воды, 1 см³ пероксида водорода (30 %-й раствор) для окисления Sn²⁺ до Sn⁴⁺ и нагревают до кипения. После охлаждения добавляют 20—25 см³ буферного раствора (к 54 г NH₄Cl приливают 350 см³ NH₄OH и доводят дистиллированной водой до 1 дм³) до pH 10,5 см³ 20 %-го раствора триэтанолamina для маскировки Sn⁴⁺, 20 см³ 0,1 н. раствора трилона Б и немного индикатора эриохрома черного Т (0,1 г индикатора растирают с 30 г NaCl), который в растворе дает зеленую окраску. Затем избыток трилона Б оттитровывают 0,1 М раствором сульфата цинка до перехода зеленой окраски в красно-фиолетовую.

Массовую долю (%) свинца в сплаве рассчитывают по формуле:

$$c_{Pb} = (V_1 - V_2) T \cdot 100 \cdot 100 / (V_2 m_{\text{спл}}).$$

Здесь V_1 — объем 0,1 н. раствора трилона Б, см³; V_2 — объем раствора, взятый для анализа, см³; V_3 — объем 0,1 М раствора сульфата цинка, израс-

ходованный на титрование избытка 0,1 н. раствора трилона Б, см³; l — соотношение объемов растворов трилона Б и сульфата цинка (V_1/V_3); T — титр 0,1 н. раствора трилона Б по свинцу, г/см³; $m_{\text{спл}}$ — навеска сплава, г.

Содержание олова в сплаве определяют по разности.

Установка и расчет титра 0,1 н. раствора трилона Б. Для установления титра трилона Б используют стандартный раствор свинца [точную навеску металлического свинца, например 1,2282 г, растворяют при нагревании в азотной кислоте (1:1) и переносят в мерную колбу на 100 см³]. В коническую колбу на 300 см³ отбирают 10 см³ стандартного раствора свинца (0,1228 г Pb), разбавляют водой до 100 см³, приливают 5 см³ 20 %-го раствора триэтанолamina, 20 см³ буферного раствора до pH 10 и 20 см³ 0,1 н. раствора трилона Б, добавляют щепотку индикатора эриохрома черного Т и титруют 0,1 М раствором сульфата цинка до перехода зеленой окраски в красно-фиолетовую. Титр рассчитывают по формуле:

$$T = n/(V_1 - V_3l).$$

Здесь n — масса свинца в 10 см³ стандартного раствора, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора трилона Б, добавленный к стандартному раствору свинца, см³; V_3 — объем 0,1 М раствора сульфата цинка, израсходованный на титрование избытка 0,1 н. раствора трилона Б, см³.

Выход по току сплава. Рассчитывают по формулам, приведенным в *приложении IV*.

Опыт 2. Определить выход по току при осаждении блестящих покрытий сплавом олово — свинец.

Предварительно взвешенные две пластины из меди и нержавеющей стали покрывают сплавом олово — свинец из электролита № 6 при плотности тока 800 А/м² в течение 10 мин. По окончании электролиза медный катод с осадком сплава промывают холодной и горячей водой, сушат и взвешивают на аналитических весах. Катод из нержавеющей стали промывают, снимают осадок сплава и проводят его анализ на содержание свинца комплексонометрическим методом. При определении выхода по току используют данные по составу сплава Sn — Pb, полученные в этом опыте.

Опыт 3. Снять поляризационные кривые гальваностатически с помощью потенциостата (см. *приложение I*) при электроосаждении матовых осадков сплава Sn — Pb из электролита № 5 в интервале плотностей тока от 50 до 300 А/м² и блестящих осадков сплава из электролитов № 6 и № 7 в интервале плотностей тока от 50 до 1000 А/м².

Определить выход по току сплава в этих электролитах. Сравнить полученные поляризационные кривые и дать объяснение причин различия в выходах по току при электроосаждении матовых и блестящих осадков.

В а р и а н т II

Опыт 1. Определить выход по току при осаждении сплава олово — никель.

Предварительно взвешенные три пластины из меди или латуни покрывают сплавом Sn — Ni из электролита № 1 при

плотностях тока 100, 200, 300 А/м² в течение 40, 20 и 10 мин соответственно. При расчете выхода по току пользуются данными о составе сплава при заданных плотностях тока, помещенными в табл. 8.1.

Опыт 2. Определить деполяризацию при электроосаждении сплава олово — никель.

Потенциалы измеряют гальваностатически с помощью потенциостата (см. *приложение I*) для совместного (электролит № 1) и раздельного осаждения никеля (электролит № 2) и олова (электролит № 3) в интервале плотностей тока 50—500 А/м². Перед снятием поляризационных кривых электроды покрывают сплавом Sn — Ni в электролите № 1 ($i_k = 200$ А/м²) и соответствующими металлами ($i_k = 100$ А/м²) в электролитах № 2 и № 3. Толщина осадка 5—7 мкм. По данным измерения строят поляризационные кривые совместного и раздельного осаждения олова и никеля.

Для построения парциальных поляризационных кривых осаждения Sn и Ni в сплав, зная состав сплава (см. табл. 8.1) и выход по току суммарного процесса при каждой плотности тока (i_k), определяют доли тока ($i_{\text{парц}}$), приходящиеся на разряд ионов олова и никеля при совместном их выделении. Так как выход по току сплава близок к 100 %, то можно не учитывать доли тока на выделение водорода. В общем же случае расчет парциальной плотности тока ведут по формуле:

$$i_{\text{парц}} = i_k \text{ВТ}_{\text{спл}} g_{\text{спл}} N_i / (g_i \cdot 100).$$

Здесь $g_{\text{спл}}$, g_i — соответственно электрохимические эквиваленты сплава и олова (никеля); N_i — массовые доли металлов (олова или никеля) в сплаве.

$\text{ВТ}_{\text{спл}}$ и $g_{\text{спл}}$ рассчитывают по формулам, приведенным в *приложении IV*.

Рассчитанные значения $i_{\text{парц}}$ фиксируют на ординатах точками при каждом значении потенциала, соответствующем плотности тока суммарного процесса, и строят парциальные поляризационные кривые для процессов осаждения в сплав олова и никеля. По разнице между потенциалами выделения Sn и Ni в сплав и потенциалами раздельного осаждения их при плотностях тока 100—200 А/м² определяют значение деполяризации.

Опыт 3. Измерить на приборе ПМТ-3 по методике, приведенной в *приложении V.7*, микротвердость сплавов Sn — Ni и Sn — Pb и сравнить с микротвердостью покрытий отдельными металлами (Sn, Ni, Pb).

В а р и а н т III

Опыт 1. Определить область допустимых плотностей тока и выход по току при электроосаждении сплава олово — висмут.

В цепь электролиза включают последовательно рабочую ячейку и кулонометр. Сплав олово — висмут осаждают из элек-

тролита № 8. Вырезанные из медной фольги катоды кулонометра и ячейки предварительно взвешивают на аналитических весах. Сплав осаждают поочередно при $i_k = 50, 200$ и 300 А/м^2 в течение 60, 30 и 15 мин соответственно. После окончания электролиза катоды кулонометра и ячейки тщательно промывают, сушат и взвешивают на аналитических весах.

Отметить качество осадков сплава Sn—Bi при указанных плотностях тока и рассчитать выход по току, не учитывая долю тока, приходящуюся на выделение висмута, ввиду его малого количества.

РАБОТА 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЛАТУНИ И БРОНЗЫ

Введение

Теоретические основы электроосаждения сплавов рассмотрены в работе 8.

Сплав цинк—медь (латунь). Одним из старейших процессов электроосаждения сплавов является *латунирование*. Латунь принято делить на *белую* (2—30 % меди), *желтую* (60—80 % меди) и *томпак*, или *красную* (88—95 % меди). Если содержание меди в металлургических латунях не менее 62 %, то по фазовому составу латунь представляет собой твердый раствор замещения.

Латунь с содержанием меди 68—73 % имеет большую прочность сцепления с резиновыми покрытиями, поэтому электрохимическое латунирование широко используют для улучшения адгезии резины со стальными и алюминиевыми изделиями. При более высоком содержании меди электрохимическое покрытие сплавом медь—цинк применяют для получения биметалла сталь—томпак, оно может использоваться также в качестве подслоя под покрытия другими металлами.

Осаждение сплава медь—цинк затруднено тем, что стандартные потенциалы меди и цинка отличаются более, чем на 1 В. В настоящее время для получения электрохимического сплава медь—цинк предложены как комплексные, так и простые электролиты. Если при электроосаждении сплава из комплексных электролитов стремятся к сближению равновесных и катодных потенциалов путем изменения активности ионов, то при осаждении из растворов простых солей сближение достигается путем электроосаждения меди на предельном токе. В последнем случае, однако, удастся получать осадки латуни толщиной до 1 мкм и только в присутствии ПАВ.

При сопоставлении равновесных и катодных потенциалов для различных комплексных соединений меди и цинка установлено, что в цианидных растворах возможно более полное сближение как равновесных, так и катодных потенциалов.

Кроме цианидных электролитов для латунирования предложены также дифосфатные, роданидные, тиосульфатные, оксалатные, трилонатные электролиты.

Сплав медь—олово (бронза). Покрытие сплавом медь—олово, или *бронзирование*, применяют как для защиты от коррозии, так и для декоративной отделки поверхности изделий. Покрытие малооловянистым сплавом (10—20 % олова) золотисто-желтого цвета используют также в качестве подслоя взамен медного и никелевого покрытий перед хромированием. Высокооловянистый сплав (40—45 % олова), так называемая *белая бронза*, в некоторых случаях может служить заменой серебра. Несмотря на то, что значение удельного электрического сопротивления сплава $Cu-Sn$ значительно выше, чем у серебра, в промышленной атмосфере, где есть примеси сернистых соединений, оно остается стабильным, в то время, как у серебра, возрастает в десятки раз. По этой причине покрытия белой бронзой рекомендуют для нанесения на электрические контакты.

В простых кислых растворах потенциал меди положительнее потенциала олова примерно на 0,5 В, поэтому для совместного осаждения этих металлов пользуются растворами их комплексных солей.

Для покрытия сплавом медь—олово предложено большое число электролитов. Как и для латуни, электролиты в основном комплексные, наиболее исследованный из них — цианидный. Для замены цианидных электролитов предложены фенолсульфоновые, триполифосфатные, дифосфатные и фторборатные. Во всех случаях наибольшее влияние на состав покрытия оказывает изменение соотношения ионов металлов в электролите и плотность тока. Для дифосфатного электролита, который является малотоксичным, существенным фактором является температура электролита.

Цель работы — ознакомление с процессом электроосаждения сплавов медь—цинк (латунь) и медь—олово (бронза); выяснение условий совместного осаждения металлов и влияния отдельных факторов на состав и свойства сплавов.

Методика проведения работы

Опыты проводят в электролитах, составы которых приведены в табл. 9.1 и 9.2, в термостатированной ячейке из стекла или органического стекла. Схема установки для электролиза и подготовка образцов перед электролизом приведены в *приложениях I и II*. Результаты опытов записывают в таблицу по форме табл. 8.3.

Опыт № 1. Исследовать влияние плотности тока на состав сплава $Cu-Sn$ и выход сплава по току.

В цепь электролиза включают последовательно три электролизера с электролитом № 2 для осаждения сплава $Cu-Sn$. Ка-

Таблица 9.1

Состав электролитов латунирования и режим электролиза

Номер элек- тро- лита	Концентрация, г/дм ³				Темпера- тура электро- лита, °C	Плот- ность тока, А/м ²	Массовая доля меди в сплаве, %
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O (сегнетова соль)	NaOH			
1	50	30	380	65	50	200	90
2	55	25	380	65	50	200	85

Таблица 9.2

Состав электролитов бронзирования и режим электролиза

Номер элек- тро- лита	Концентрация, г/дм ³				Темпера- тура электро- лита, °C	Плот- ность тока, А/м ²	Массовая доля меди в сплаве, %
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	SnCl ₂	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄			
1	39,3	40,0	440	20	40	300	60
2	39,3	40,0	440	20	50	400	65
3	39,3	40,0	440	20	50	500	70
4	40,0	—	440	20	50	200	100

тодами во всех трех электролизерах служат пластины из нержавеющей стали. Размеры катода в электролизере № 1 2 × 5 см; № 2 — 2 × 4 см; № 3 — 2 × 3 см. Силу тока на амперметре устанавливают 0,6 А, тогда плотность тока (А/м²) в электролизерах будет следующая: в № 1 — 300; № 2 — 400; № 3 — 500. На предварительно взвешенные катоды из нержавеющей стали осаждают сплав в течение 1 ч. По окончании электролиза катоды промывают холодной водой, сушат и взвешивают на аналитических весах. Во всех трех случаях определяют содержание компонентов в сплаве.

Определение состава покрытия

Покрытие легко снимают с основы из нержавеющей стали с помощью бритвы. Навеску 0,5 г каждого покрытия растворяют в отдельных стаканчиках на 150—200 см³ в 2—3 см³ HNO₃ (1:1). После окончания бурной реакции раствор еще кипятят (*под тягой!*) для удаления оксидов азота, разбавляют водой и отстаивают в течение 2—3 ч в теплом месте для созревания осадка. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой и прокалывают для образования SnO₂.

Массовую долю (N_{Sn} , %) определяют по формуле:

$$N_{Sn} = m \cdot 0,787 \cdot 100/n.$$

Т а б л и ц а 9.3

Микротвердость (МПа) осадков, полученных из электролитов

Cu	Cu—Sn			Cu—Zn	
№ 4	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2

Здесь m — масса осадка SnO_2 , г; 0,787 — коэффициент для пересчета на олово; n — навеска сплава, взятая для анализа, г.

Фильтрат после отделения SnO_2 упаривают с 1 мл H_2SO_4 (пл. 1,84 г/см³) почти досуха, так, чтобы на дне остался мокрый осадок, затем осторожно, обмывая стенки стаканчика, осадок растворяют в 100 см³ H_2O , добавляя щепотку мурексида и по каплям — аммиак до появления желтого окрашивания, полученный раствор титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в ярко-фиолетовую.

Массовую долю (N_{Cu} , %) меди рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{Cu}} = VT \cdot 100/n.$$

Здесь V — объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, см³; T — титр раствора трилона Б, г/мл (теоретический титр 0,1 н. раствора равен 0,003177).

$VT_{\text{спл}}$ определяют по формулам, приведенным в *приложении IV*. Электрохимический эквивалент сплава при этом рассчитывают с учетом его состава, полученного в результате эксперимента.

Опыт 2. Определение выхода по току при электроосаждении сплава Cu—Zn.

Предварительно взвешенные две пластины из меди или латуни покрывают сплавом Cu—Zn в термостатированной ячейке из электролита № 2 при плотностях тока 150, 200 А/м² в течение 1 ч. При расчете выхода по току пользоваться данными о составе сплава, приведенными в табл. 9.1.

Опыт 3. Измерить по методике, приведенной в *приложении V.7*, микротвердость сплавов Cu—Sn и Cu—Zn и сравнить их с микротвердостью меди.

Сплавы Cu—Zn осаждают из электролитов № 1 и № 2 (см. табл. 9.1), а сплавы Cu—Sn — из электролитов №№ 1—3 (см. табл. 9.2). Покрытие медью осуществляют из электролита № 4 (см. табл. 9.2). Результаты опытов записывают в табл. 9.3.

РАБОТА 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМОВАНИЕ**Введение**

Электрохимическое формование — *гальванопластика* — это метод изготовления деталей путем электроосаждения металла на форму. При этом, в отличие от *гальваностегии*, стремятся получить как можно менее прочное сцепление осаждаемого ме-

талла с основой. Главное преимущество гальванопластики — высокая точность воспроизведения поверхности. Поэтому к этой области относят такие широко известные производства, как гальванопластическое производство матриц для граммофонных пластинок, гальваностереотипов, прессформ, валков для тиснения кож, тонких металлических стенок рефлекторов, сопел, бесшовных труб и копий с произведений искусства. Во всех этих случаях воспроизведение рельефа поверхности должно быть максимально точным.

При электрохимическом формовании можно получить не только точную копию поверхности, но и изделия точных размеров, обладающие заданными физико-механическими свойствами. В связи с этим приобретают особую важность такие вопросы, как конструирование форм, выбор состава электролита и режима для осаждения металлов и сплавов. Этим методом изготавливают сложные изделия для радиотехнической промышленности (такие, как волноводы, форсунки, ячеистые структуры), детали для авиационной промышленности и других областей техники.

Основным элементом для электрохимического формования является форма, на которую должен быть осажден металл определенной толщины. По окончании осаждения форму отделяют от осадка; для того, чтобы это происходило по возможности просто, важное место в этих процессах уделяется подготовке поверхности форм перед осаждением металла. Для отделения металлической копии от формы из металла форму перед электроосаждением покрывают разделительным слоем. Если металл наращивают на неметаллическую форму (гипс, воск, стекло, пластмассу), то на нее, наоборот, наносят тонкий проводящий слой.

В зависимости от вида покрытия, материала, на который наносят металл, и дальнейшего назначения наращиваемого изделия технологические операции могут изменяться. Так, при гальванопластическом изготовлении изделий технологический процесс будет состоять из следующих операций:

1. Изготовление форм: они могут быть металлическими (сталь, алюминий, цинк, медь, легкоплавкие сплавы), неметаллическими (восковые композиции, гипс, пластмассы) и комбинированными (сочетание металла и непроводника).

2. Подготовка поверхности форм к электроосаждению: если форма неметаллическая — нанесение проводящего слоя, если форма металлическая — нанесение разделительного слоя.

3. Подготовка форм к загрузке: контактирование, экранирование, подвешивание груза и т. д.

4. Первичное покрытие металлом — затяжка.

5. Наращивание металла — электроосаждение: выбор электролита с высокой скоростью осаждения, позволяющего получить осадок с заданными физико-механическими свойствами.

6. Упрочение (при необходимости) тыловой стороны наращенного осадка путем армирования или обволакивания пластмассой или осаждения другого металла, более дешевого или более прочного.

7. Отделение (извлечение) форм от (из) полученного изделия — одна из наиболее ответственных операций, так как возможно повреждение тонкостенных изделий.

При изготовлении копий изделий (например, с медали) форму готовят как промежуточную копию с имеющегося оригинала. Для этого используют специальные восковые композиции, например, следующего состава (% , по массе): воск пчелиный — 40; церезин (техн.) — 30; парафин — 10; графит — 15; скипидар — 5.

Простота изготовления восковых форм, точность воспроизведения, дешевизна этих композиций делают их наиболее распространенными в художественной гальванопластике. Недостаток — невозможность многократного использования. Для снятия копий с медали применяют металлические противни. Периметр противня должен быть больше периметра медали, чтобы готовая форма имела достаточные края для последующей контактирующей подвески и для обрезки краев полученной медали. Формы снимают после полного затвердевания композиции. Восковая форма является диэлектриком, поэтому необходимо создание электропроводящего слоя. Известны следующие способы нанесения проводящего слоя:

1. Механические — графитирование или натирание металлическими порошками.

2. Химические — восстановление металлов из водных растворов их соединений (меднение, никелирование, серебрение).

3. Вакуумные — катодное напыление или испарение в вакууме.

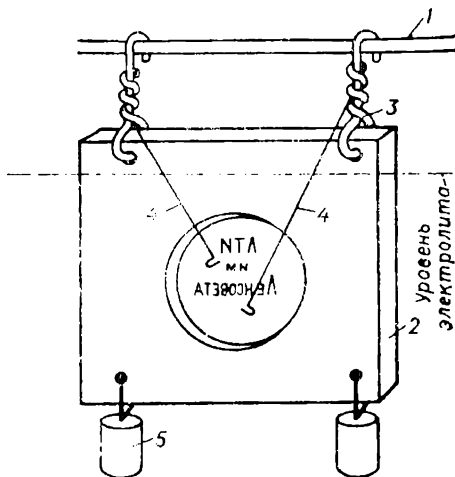
Наиболее распространенный и дешевый способ — *графитирование*. В этом случае применяют так называемый литейный чешуйчатый графит; для его получения графит растирают с водой в фарфоровой ступке, затем обрабатывают соляной кислотой для удаления оксидов железа, тщательно промывают и сушат. Для повышения электропроводимости графита его обрабатывают нитратом серебра.

Восковые формы графитируют осторожно, используя акварельные кисти или более жесткие, применяемые в масляной живописи.

Для подвода тока к форме изготавливают жесткий контакт. В зависимости от размеров формы применяют различного типа контакты: при малых размерах форм — местные точечные, при больших — по периметру. Проводнички для контактирования должны быть из тонкой отожженной медной проволоки, тща-

Рис. 10.1 Форма (матрица) с приспособлениями после завешивания ее в электролизер:

1—катодная штанга; 2—восковая форма; 3—крючки из медной проволоки; 4—медные «усы»; 5—груз



тельно протравленной; диаметр проволоки может колебаться от 0,2 до 20 мм.

Цель работы — ознакомление с процессами получения медной копии с медали и получения детали с металлической формы.

Опыт 1. Получить медную копию с медали.

Поверхность медали тщательно очищают от механических жировых загрязнений — протирают ватным тампоном, смоченным бензином.

Восковую композицию расплавляют в сосуде, подогретом на водяной бане до 95—100 °С. Медаль помещают на металлический противень и подогревают его до 50—60 °С, степень нагрева определяют приблизительно. Расплавленную композицию заливают в противень, причем лить рекомендуется не на медаль, а в угол противня, тогда обеспечивается получение хорошей заливки без раковин. Высота слоя восковой композиции должна быть на 8—10 мм выше медали. Восковую композицию охлаждают до 40—50 °С (при этой температуре она обладает наибольшей пластичностью), ножом подрезают форму по всему периметру, затем противень переворачивают и восковую форму извлекают вместе с медалью. Нажатием пальцев извлекают медаль из восковой формы.

На нерабочих участках неостывшей формы делают отверстия для ее подвешивания в ванне. Форму подвешивают на медных крючках, выполняющих также функцию токоподводов, к которым прикрепляют тонкие медные проволоочки («усы») — контактные приспособления (рис. 10.1). Необходимо обратить внимание на жесткость всей конструкции.

Далее следует операция графитирования. Кисточкой тщательно втирают графит в поверхность формы до появления металлического блеска (*операцию производят под тягой!*). Обрати внимание, чтобы «усы» плотно прилегали к графитированной поверхности и пружинили. На капроновой нити к форме подвешивают груз (см. рис. 10.1). Подготовленную форму взвешивают на технических весах, обливают спиртом (или смесью спирта с электролитом 1:1) над кюветой и быстро под током

загружают в 1-й электролизер для нанесения первого слоя металла. Схема электролиза приведена в *приложении I*.

При загрузке формы в электролизер надо следить, чтобы на ее поверхности не было пузырьков воздуха, которые будут препятствовать осаждению металла. Прилипшие к поверхности пузырьки удаляют легким встряхиванием.

Первый слой металла (затяжка) наносят на графитовый подслон из слабокислого электролита меднения при комнатной температуре и низкой плотности тока (50 А/м^2), без перемешивания электролита, чтобы не разрушить проводящий слой. *Состав электролита меднения* (г/дм^3): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 150—200; H_2SO_4 (пл. 1,84 г/см^3) — 15—30; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 10—30 $\text{см}^3/\text{дм}^3$.

Через несколько минут электролиза в местах контакта «усов» с поверхностью формы должны появиться розовые пятна меди (если они не появляются, надо проверить все контакты). Электролиз при этой плотности тока продолжают, пока не произойдет затяжка медью всей поверхности формы, затем повышают плотность тока до 150 А/м^2 и ведут электролиз в течение 4 ч. Для ускорения наращивания толстого слоя меди после затяжки всей формы ее можно перенести во 2-й электролизер, где находится более концентрированный *электролит состава* (г/дм^3): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 250—270; H_2SO_4 (пл. 1,84) — 50—70; добавка ЛТИ — 1—2 $\text{см}^3/\text{дм}^3$; NaCl — 0,03—0,06.

Электролиз ведут с анодами из меди марки АМФ в чехлах из хлориновой ткани при комнатной температуре, перемешивании электролита сжатым воздухом или механическим путем, катодной плотности тока 700—1000 А/м^2 . По окончании процесса форму тщательно промывают в проточной воде. Разъем копии и формы производят возможно быстрее, чтобы не произошло затекание электролита в пространство между поверхностью формы и металлом.

Форму отделяют от наращенного металла при погружении в горячую воду. После разделения металлической копии и формы необходимо удалить следы электролита, для чего металлическую копию промывают (*под тягой!*) бензином и после просушки водой. Затем обрезают края ножницами, опиливают напильником, освобождают от остатков воска, протирая ваткой, смоченной в бензине и, если необходимо, производят оксидирование (тонирование или окрашивание), например, кипятят копию в течение 1—2 мин в растворе, содержащем (% по массе): $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 1 и NaOH — 5; при этом получают ровный темно-коричневый или черный цвет.

Опыт 2. Получить деталь с металлической формы из легкоплавкого сплава (сплава Вуда).

Поверхность формы из легкоплавкого сплава марки Л 141 (50 % висмута, 25 % свинца, 12,5 % олова, 12,5 % кадмия; температура плавления 80°C) тщательно очищают (*под тягой!*) в

органическом растворителе (бензин, ацетон), затем обезжиривают электрохимически на катоде в растворе, содержащем по 15 г/дм³ едкого натра и карбоната натрия, при плотности тока 150—300 А/м², температуре раствора 25—50 °С в течение 30—40 с. Далее форму активируют в растворе 5 %-й серной кислоты при 18—20 °С в течение 2—5 с. Для того чтобы при выплавке детали на стенках не оставались частички сплава, на форму наносят разделительный слой, содержащий 6 г/дм³ бихромата натрия и 9 см³/дм³ серной кислоты (пл. 1,84 г/см³), при 55—60 °С в течение 30 с.

Перед электроосаждением никеля наносят слой меди толщиной 15—20 мкм из дифосфатного электролита состава (г/дм³): дифосфат меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 90—100; дифосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 330—400; гидроксид аммония NH_4OH — 25 %-й — 2,5—3,0 см³/дм³; лимонная кислота — 8—10, при pH 8,0—8,8, температуре 55—60 °С, в течение 40—60 мин.

На основах из легкоплавких сплавов необходимо создание первого слоя из щелочного электролита из-за их нестойкости в кислых электролитах, каким является сульфаминовый электролит никелирования.

После тщательной промывки формы ее переносят в *электролит для осаждения никеля состава* (г/дм³): сульфамат никеля $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 340; хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 6—15; борная кислота H_3BO_3 — 30. Режим работы: pH электролита — 3,5—4,2; температура — 50 °С; плотность тока 200—500 А/м². Рекомендуется воздушное перемешивание. Электролиз ведут в течение 4—5 ч. Затем деталь промывают в воде и сушат.

Форму удаляют, выплавляя ее в масляной ванне при 125 °С. После полного удаления формы деталь пинцетом извлекают из масляной ванны, дают ей остыть и протирают мягкой тряпкой. Если легкоплавкий сплав не весь удалился со стенок формы, его можно вытравить в растворе хлорида железа.

После получения детали (или копии медали) ее осматривают для определения качества покрытия. На детали (и на копии медали) не должно быть дендритов и наростов.

Работа по получению копии медали и электроформованию имеет длительный электролиз и рассчитана на выполнение в течение 2 занятий.

РАБОТА II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Введение

Процесс электрохимической размерной обработки металлов (ЭХО) базируется на анодном растворении металлов, которое происходит в специфических условиях — малые расстояния

(зазоры) между анодом (деталью) и катодом (инструментом), высокие плотности тока и скорости потока электролита. Эти условия и приводят к достижению высоких показателей — производительности, точности, качества обработанной поверхности.

Существенными особенностями анодного растворения металлов при ЭХО являются локализованное действие электрического поля и высокие плотности тока. Это связано с необходимостью обеспечения высокой точности и производительности процесса.

Принцип локализации анодного растворения металлов заключается в том, что растворение должно происходить только на участках анода, находящихся на очень малых расстояниях от катода. В этом случае при условии поддержания заданного минимального зазора форма катода будет копироваться на аноде. Большое значение для точности копирования имеет состав электролита, его локализирующая способность, которая и определяет возможность интенсивного растворения анода в местах, близких к поверхности катода, и замедленное его растворение на удаленных участках.

Наиболее важными характеристиками анодного процесса ЭХО являются поляризационная кривая и зависимость выхода по току от потенциала анода (плотности тока) (рис. 11.1). Если металл растворяется при анодной поляризации с высоким ВТ в широкой области потенциалов и плотностей тока, имеют место низкая степень локализации и точность обработки. Напротив, высокая степень локализации достигается при растворении с высоким ВТ в узкой области потенциалов и плотностей тока.

Первый случай реализуется при растворении железа и никеля в растворах NaCl и вольфрама — в NaOH . Второй — при растворении железа и никеля в растворах NaNO_3 и NaClO_3 .

Для получения высокой степени локализации процесса анодного растворения необходимы два следующих условия.

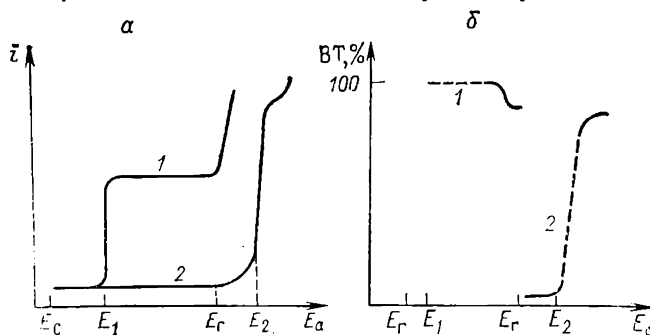
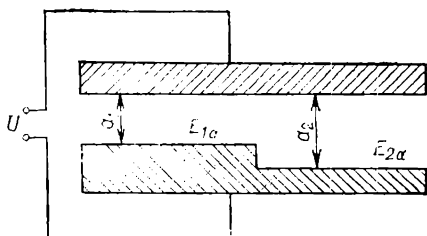


Рис. 11.1. Поляризационные кривые (а) и зависимость выхода по току (б) от потенциала: 1 — железо, никель в растворах NaCl ; 2 — железо, никель в растворах NaNO_3 (NaClO_3); E_c — стационарный потенциал; E_1 — потенциал анодной активации в растворах NaCl ; E_2 — потенциал анодной активации в растворах NaNO_3 (NaClO_3); E_f — потенциал начала газовой выделения.

Рис. 11.2. Распределение потенциалов на ступенчатом аноде



1. Активация поверхности анода, приводящая к началу интенсивного анодного растворения металла, должна происходить при более положительном потенциале, чем потенциал начала выделения кислорода, причем это различие должно быть как можно большим (т. е. интенсивное растворение металла должно начинаться при возможно большем токе, чтобы высокая степень локализации анодного растворения металла имела место в условиях высокой производительности, необходимой для практического использования ЭХО).

В области между стационарным потенциалом E_c и потенциалом анодной активации (в NaCl — E_1 , в NaNO_3 — E_2) металл должен находиться в пассивном состоянии (см. рис. 11.1, а).

2. После анодной активации перенапряжение реакции ионизации металла на активированной поверхности должно быть небольшим, а перенапряжение реакции выделения кислорода, наоборот, повышенным по сравнению с перенапряжением на пассивной поверхности, что обеспечивает резкое возрастание ВТ с увеличением потенциала (E_a).

Обеспечение этих условий связано с правильным выбором состава электролита. Оба они в наибольшей степени выполняются в растворах NaNO_3 и NaClO_3 ; в растворах NaCl не выполняется первое условие, а в Na_2SO_4 — второе (ВТ возрастает с ростом тока, но абсолютные его значения остаются низкими).

Для интенсивного растворения железа в растворе NaClO_3 необходимо смещение потенциала от E_c до E_2 в положительную сторону примерно на 1,8 В. При более низких E растворение металла затрудняется из-за пассивации поверхности. На ступенчатом аноде (рис. 11.2) высокие E_a наблюдаются на участках с малым зазором a_1 . На участках анода, где $a_2 > a_1$, омические потери напряжения больше, и при том же общем значении приложенного напряжения U на этих участках потенциал $E_{2a} < < E_{1a}$.

Более высокая степень локализации анодного растворения металла соответствует меньшей рассеивающей способности электролита. Для количественного выражения рассеивающей способности при ЭХО предложено несколько способов, основанных на рассмотрении соотношения расстояний между разноудаленными друг от друга участками анода и катода и массами осадившегося или растворившегося на этих участках металла. Применительно к ЭХО такое соотношение удобно представить в виде зависимости «зазор — время».

В этом случае (при поддержании постоянного напряжения) степень локализации характеризуется значением логарифмического индекса рассеяния (A):

$$A = \lg L / \lg M. \quad (11.1)$$

Здесь L — отношение зазора в данный момент (a , см) к начальному зазору (a_0 , см), т. е. $L = a/a_0$; M — отношение скорости растворения металла в начальный момент времени (v_{p_0} , см/с) к скорости растворения в данный момент (v_p), т. е. $M = v_{p_0}/v_p$.

Скорость растворения в любой момент времени находится дифференцированием значения зазора по времени:

$$v_p = \frac{da}{d\tau}. \quad (11.2)$$

В случае идеального процесса ЭХО (когда электропроводимость не изменяется с изменением газонаполнения, температуры) значение межэлектродного зазора во времени для плоско-параллельных электродов при постоянном напряжении выражается зависимостью:

$$a = \sqrt{a_0^2 + \frac{2gBT}{\gamma} a_0 i_0 \tau}. \quad (11.3)$$

Здесь g — электрохимический эквивалент металла, г/(А·с); γ — плотность металла, г/см³; i_0 — начальная плотность тока, А/см²; τ — время, с.

Для идеального процесса $A = 1$. В реальных условиях A может отличаться от 1: на значение A оказывает влияние состав электролита, его концентрация, рН, температура, скорость потока электролита, напряжение и др. Факторы, приводящие к уменьшению степени локализации, приводят к возрастанию индекса A . Сравнение значений A , найденных при различных режимах обработки, позволяет оценить степени локализации и, следовательно, обеспечить высокое качество обработки.

Цель работы — изучение возможностей электрохимической обработки различных систем (металл — электролит) путем определения логарифмического индекса рассеяния в различных электролитах при разных условиях электролиза.

Методика проведения работы

Определение логарифмического индекса рассеяния (ЛИР). Логарифмический индекс рассеяния определяют на экспериментальной установке, схема которой показана на рис. 11.3. Ячейка для измерений 1, изготовленная из прозрачного оргстекла, снабжена двумя электродами. Анод 2 выполнен в виде цилиндра диаметром 3 мм и длиной 40—60 мм, боковая поверхность которого изолирована эпоксидной смолой (рабочая поверхность —

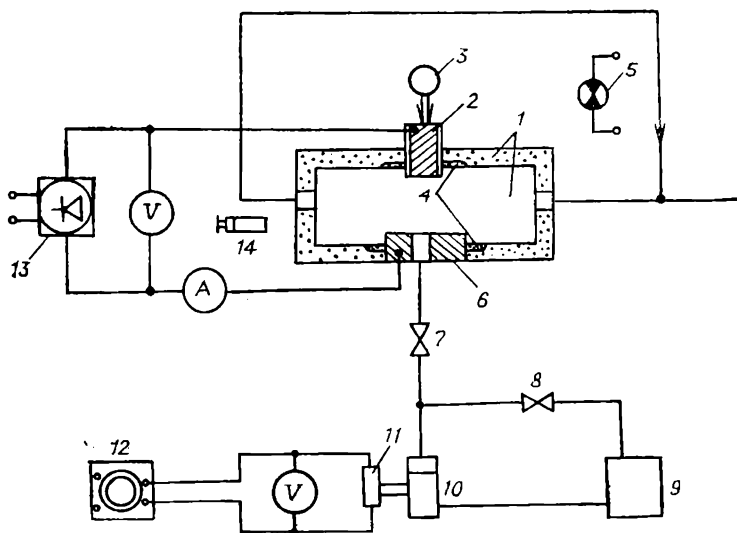


Рис. 11.3. Схема экспериментальной установки:

1—ячейка; 2—испытуемый образец—анод; 3—индикатор часового типа; 4—уплотнительные сальники; 5—лампа подсветки; 6—медный катод; 7, 8—вентили; 9—сосуд для электролита; 10—шестеренчатый насос; 11—электродвигатель; 12—ЛАТР; 13—выпрямитель; 14—микроскоп

торец). Медный катод 6 в центре имеет канал для подачи электролита в межэлектродное пространство. Электроды в ячейке уплотнены сальником 4 из вакуумной резины. Зазор устанавливают путем перемещения анода с помощью микрометрического винта. Контроль зазора осуществляют по индикатору 3 часового типа 0—25 мм. Визуальное наблюдение за процессами внутри ячейки производят с помощью микроскопа МИР 14 при 24-кратном увеличении с ценой деления шкалы 0,05 мм. Подсветку объектива обеспечивают лампой 5. Ячейка питается постоянным током от выпрямителя (например, ЛИПС-35) 13. Напряжение и ток в цепи контролируют вольтметром и амперметром. Система подачи электролита в ячейку включает в себя сосуд с электролитом 9 и шестеренчатый насос 10, который приводится в работу коллекторным электродвигателем 11, позволяющим с помощью ЛАТРа 12 регулировать число оборотов. Температуру электролита в сосуде поддерживают постоянной с помощью электронагревателя, контактного термометра и термореле. Раствор в сосуде перемешивают прокачкой через байпасную линию (вентиль 8) при закрытом вентиле 7.

Работу выполняют в следующей последовательности.

1. Изолированный с боковой поверхности цилиндрический образец вставляют в проточную ячейку, и всю систему промывают водой под давлением 0,1 МПа. Для промывки сосудов

заполняют водой и с помощью ЛАТРа устанавливают нужное давление в системе.

2. Сливают воду из сосуда через сливной кран и заливают 2,0—2,5 дм³ электролита.

3. Вынимают образец из ячейки (для чего отвертывают крепежные винты), зачищают с торца наждачной бумагой, обезжиривают спиртом и взвешивают на аналитических весах.

4. Вставляют образец в ячейку, равномерно затягивают крепежные винты. С помощью регулировочного винта доводят образец до касания с катодом. Момент касания электродов фиксируют с помощью тестера. Устанавливают стрелку индикатора часового типа на «нуль», вращая подвижный ободок индикатора.

5. Вращая регулировочный винт, отводят образец от катода на заданный зазор, контролируя его значение по индикатору.

6. Включают насос и регулируют по манометру заданное значение давления электролита.

7. Включают в сеть выпрямитель и самопишущий потенциометр КСП-4.

8. На выпрямителе выставляют напряжение:

растворение сталей в хлоридных электролитах — 4—5 В;

растворение сталей в нитратных электролитах — 7—8 В;

растворение цветных металлов в нитратных электролитах — 6 В;

растворение титановых сплавов — 15 В.

Процесс проводят при постоянном напряжении. Выключают выпрямитель.

9. На КСП-4 выставляют заданную скорость движения диаграммной ленты (1800 мм/ч).

10. Замыкают цепь питания ячейки, подсоединив с помощью зажима типа «крокодил» провод к неизолированной части образца, одновременно включают выпрямитель и подачу диаграммной ленты КСП-4.

11. Через заданное время отключают выпрямитель и подачу диаграммной ленты КСП-4. Снижают давление электролита до нуля.

12. Вынимают образец из ячейки, промывают водой, снимают с помощью фильтровальной бумаги шлам с поверхности образца. Подсушивают образец и взвешивают.

13. Образец зачищают наждачной бумагой, промывают, обезжиривают и взвешивают.

Далее все операции повторяют, начиная с п. 6 на других зазорах. Рекомендуется применять в работе зазоры 0,01; 0,02; 0,04; 0,06 см.

Результаты наблюдений записывают в табл. 11.1.

Порядок расчета логарифмического индекса рассеяния. Экспериментально устанавливают изменение зазора a и плотности

Таблица 11.1

Условия проведения опыта и расчетные данные

Обработка в растворе электролита состава (г/дм³)....

Напряжение U , В	Температура электролита, °С	Скорость потока электролита, дм ³ /мин	Время начала опыта τ , мин	Ток, А	Плотность тока, А/см ²	Зазор a , см	Скорость растворения V_p , см/с	$\lg a$	$\lg v_p$
			0						
			1						
			2						
			3						
			4						
			5						

тока i во времени τ при заданном напряжении U постоянного тока:

$$a = f(\tau), \quad (11.4)$$

$$i = f(\tau). \quad (11.5)$$

Строят графические зависимости. Методом графического дифференцирования выражения (11.4) определяют изменение скорости растворения v_p во времени:

$$v_p = f(\tau). \quad (11.6)$$

На основании полученных для каждого контрольного времени экспериментальных значений зазора и скорости растворения строят графическую зависимость:

$$\lg v_p - f(\lg a). \quad (11.7)$$

Прямая AB (рис. 11.4) представляет собой усредненные значения $\lg v_p$. Для нахождения общего выражения, связывающего $\lg v_{p_x}$ и $\lg a_x$, обозначим отрезок AD через y и из треугольника ACD получим:

$$y = (\lg a_x - \lg a_0) / \operatorname{ctg} \alpha, \quad (11.8)$$

$$\lg v_{p_x} = \lg v_{p_0} - (\lg a_x - \lg a_0) / \operatorname{ctg} \alpha, \quad (11.9)$$

$$(\lg a_x - \lg a_0) / (\lg v_{p_0} - \lg v_{p_x}) = \operatorname{ctg} \alpha. \quad (11.10)$$

Левая часть уравнения (11.10) представляет собой логарифмический индекс рассеяния:

$$A = \lg L / \lg M = \operatorname{ctg} \alpha. \quad (11.11)$$

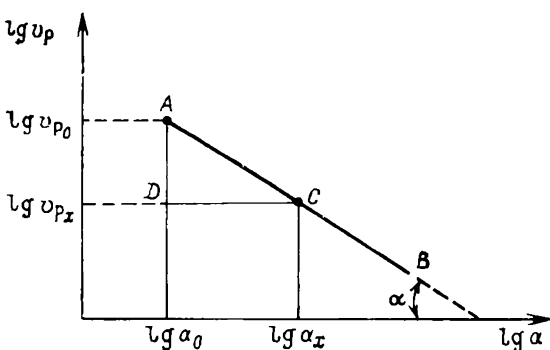


Рис. 11.4. Зависимость скорости анодного растворения (v_p) от величины межэлектродного зазора (a):

v_{p0} — скорость растворения при начальном межэлектродном зазоре; v_{px} — текущее значение скорости растворения; a_0 — начальный межэлектродный зазор; a_x — текущий межэлектродный зазор

Котангенс угла наклона прямой AB к оси абсцисс определяется как отношение катетов в треугольнике ACD ($\text{ctg } \alpha = CD : DA$) или соответствующих катетов в другом подобном треугольнике.

При нанесении на оси абсцисс значений $\lg v_p$, а на оси ординат — $\lg a$ индекс A будет выражаться величиной, обратной $\text{ctg } \alpha$. В этом случае A будет равно:

$$A = \lg L / \lg M = \text{tg } \alpha. \quad (11.12)$$

Удельную скорость (г/см^2) анодного растворения на каждом зазоре рассчитывают по зависимости:

$$v_i = \Delta m_i / (S \tau). \quad (11.13)$$

Здесь Δm_i — уменьшение массы анода на данном зазоре a , г; S — площадь поверхности рабочей части образца, см^2 .

Для различных плотностей тока рассчитывают ВТ и удельную энергоемкость и строят графические зависимости.

Количество электричества, пошедшее на анодное растворение образца на данном зазоре (q_i , $\text{А} \cdot \text{с}$), определяют по площади кривой $I - \tau$ на диаграммной ленте, для чего проводят графическое интегрирование.

Рассчитывают электрохимический эквивалент $[\text{г} / (\text{А} \cdot \text{с})]$ сплава $g_{\text{спл}}$ и ВТ_{спл} (%):

$$g_{\text{спл}} = 100 / \sum (N_i / g_i). \quad (11.14)$$

Здесь N_i — массовая доля компонента сплава, %; g_i — электрохимический эквивалент компонента сплава, $\text{г} / (\text{А} \cdot \text{с})$.

$$\text{ВТ} = 100 \Delta m_i / (g_i g_{\text{спл}}). \quad (11.15)$$

Линейную скорость (см/с) растворения образца рассчитывают по формуле:

$$v_{p_i} = v_i/\gamma. \quad (11.16)$$

Удельная энергоемкость (Дж/г):

$$W_i = q_i U_i / \Delta m_i. \quad (11.17)$$

Здесь U_i — напряжение на зазоре, В.

Варианты работы

Опыт 1. Изучить влияние состава электролита на локализующую способность и технологические показатели при ЭХО данного металла, сплава и т. д.

Опыт 2. Изучить влияние вида анодного материала на локализацию процесса и технологические показатели ЭХО в данном электролите.

Опыт 3. Изучить влияние режима обработки на локализацию и технологические показатели процесса ЭХО (изменение расхода электролита, концентрации, температуры, значения pH, напряжения на электродах, формы тока и т. д.)

Составы электролитов и анодные материалы указывает преподаватель.

РАБОТА 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Введение

Электрохимическое полирование (ЭХП) — одна из разновидностей анодной обработки металлов, в результате которой происходит электрохимическое растворение поверхностного слоя металла, удаляется дефектный слой, образовавшийся при проводившихся ранее механических или термических операциях, и формируется новый поверхностный слой, с меньшей высотой микронеровностей, сглаженным рельефом поверхности, не содержащий трещин, инородных включений, скрытых дефектов.

Детали, изделия после электрополирования становятся блестящими и, что более важно, приобретают более высокие эксплуатационные характеристики — повышенные предел выносливости, длительную прочность, сопротивление усталости, предел упругости, пониженный коэффициент трения и износ трущихся деталей, повышенные электромагнитные свойства, коррозионную стойкость и т. д.

Хотя последовательной общепринятой теории ЭХП в настоящее время нет, в широкой практике разработаны электролиты и режимы высококачественного полирования практически всех металлов и сплавов.

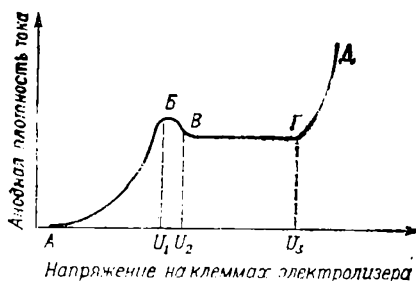


Рис. 12.1. Кривая зависимости «плотность тока — напряжение» при электрополировании меди

Закономерности типичного процесса ЭХП металлов можно проследить на классическом примере полирования меди в фосфорной кислоте. На рис. 12.1. приведена анодная поляризационная кривая, характеризующая этот пример. На участке *АБ* поляризационной кривой («активное» растворение металла) в результате проявления энергетических неоднородностей различных граней поликристаллического металла происходит травление поверхности анода, поверхность после обработки шероховатая. При анодном растворении металлов и сплавов в активном состоянии проявляется неоднородность структуры, фазового состава, различие в скорости растворения компонентов сплава.

После небольшого снижения тока (участок *БВ*) устанавливается независимость анодного тока от потенциала в некоторой области потенциалов (плато на поляризационной кривой, участок *ВГ*). Растворение металла в области плато происходит в диффузионном режиме: подтверждением этого является то, что увеличение скорости перемешивания раствора приводит к соответствующему возрастанию тока в области участка *ВГ*. При этом металл при потенциалах участка *ВГ* покрыт слоем продуктов растворения (скорее всего оксидно-солевым слоем). Толщина этого слоя увеличивается с повышением потенциала в области участка *ВГ*. Поверх слоя твердых продуктов реакции на аноде находится слой раствора с высокой концентрацией растворенных продуктов анодной реакции, так называемый вязкий слой. Растворение металла в диффузионном режиме приводит к преимущественному растворению микровыступов и сглаживанию шероховатости поверхности. Наличие анодной пленки на поверхности металла подавляет проявление структурной неоднородности поверхности и различия в скорости растворения различных микроучастков. Эти два фактора и являются причиной полирования металла.

В области *ГД* на поляризационной кривой также происходит полирование, но в результате анодного выделения кислорода на полированной поверхности появляются характерные

дефекты. Поэтому высококачественное полирование меди возможно только в области потенциалов, соответствующей участку *ВГ* поляризационной кривой.

Ток в области плато зависит от концентрации, температуры и скорости перемешивания раствора. При увеличении концентрации, начиная с определенного минимального значения, уменьшении температуры и интенсивности перемешивания ток плато снижается. При этом имеется оптимальная область концентраций кислоты, приводящая к наибольшему эффекту полирования. Регулируя указанные параметры, можно управлять процессом электрополирования металлов.

Качество электрополирования можно определять разными способами, например с помощью специальных приборов — профилографом-профилометром завода «Калибр», микроинтерферометром, которые позволяют визуально или графически определять шероховатость поверхности. Можно также определять отражательную способность поверхности (на плоских образцах) с помощью фотометра (см. *приложение V. 2*).

Цель работы — определение режима электрохимического полирования путем снятия кривых «плотность тока — напряжение» для меди и медных сплавов, стали.

Методика проведения работы

Собирают потенциометрическую схему, как указано в *приложении I*. В качестве электролизера используют прямоугольный сосуд с двумя медными катодами и медным или латунным анодом. Размеры электродов 5×2 см. Перед началом процесса анод зачищают тонкой наждачной шкуркой, обезжиривают венской известью, сушат и взвешивают.

В а р и а н т I. Электрополирование меди и медных сплавов (латуни)

Электрополирование меди и латуни проводят в электролите на основе ортофосфорной кислоты плотностью 1,20; 1,30; 1,40 и 1,56 г/см³ при температуре 18—25 °С. Для электрополирования латуни используют также *электролит с органическими добавками состава* (% по массе): ортофосфорная кислота — 41,5; глицерин — 24,9; этиленгликоль — 16,6; молочная кислота — 8,3; вода — 8,7. Температура электролита — 18—25 °С.

Процесс электрополирования проводят потенциостатически, постоянно увеличивая напряжение и фиксируя соответствующие значения плотности тока. Между последовательными замерами при каждом значении потенциала анод выдерживают определенное время. Так, для ортофосфорной кислоты плотностью 1,20 и 1,30 г/см³ первый замер плотности тока делают при напряжении 1 В и далее с интервалом 0,1 В после выдержки при

Т а б л и ц а 12.1

Условия электрохимического полирования

Анодная плотность тока, A/m^2	Продолжительность полирования, мин	Масса анода, г		Съем металла, $г/см^3$	Толщина снятого слоя, мкм	Отражательная способность образцов, %
		до полирования	после полирования			

каждом потенциале 15 с. Для H_3PO_4 плотностью 1,40 и 1,56 $г/см^3$ первый замер производят при напряжении 0,4 В, затем через каждый 0,05 В (с выдержкой для первого электролита 30 с и второго — 1 мин) до наступления постоянного значения плотности тока (участок *ВГ* на рис. 12.1) и далее через 0,1 В.

По данным этих измерений строят зависимости «напряжение — плотность тока». Затем из графика определяют плотность тока и диапазон напряжений, при котором можно вести процесс электрополирования.

Вторым этапом работы является электрополирование плоских образцов латуни при выбранном режиме в ортофосфорной кислоте и в растворе с органическими добавками при анодной плотности тока 800 A/m^2 . Конец полирования определяют по скачку напряжения и по полному освобождению образцов от темной пленки, которая в процессе полирования разрыхляется и сползает с образца. Образец вынимают, тщательно промывают в воде, высушивают, взвешивают и определяют отражательную способность. Сравнивают отражательную способность, полученную в обоих электролитах в режиме электрополирования и при напряжениях до и после горизонтальной площадки. По уменьшению массы определяют толщину съема металла. Данные заносят в табл. 12.1.

В а р и а н т II. Электрополирование стали

Особенностью электрохимического полирования стали является то, что процесс идет при повышенных температурах и плотностях тока, в области, где происходит уже выделение кислорода. В данном случае это не мешает процессу и не влияет на качество полирования.

Полирование стали проводят в электролитах на основе фосфорной и серной кислот с различными органическими или неорганическими добавками. Для углеродистой стали, чтобы съем металла был меньше, целесообразно применять в качестве добавки хромовый ангидрид. Состав электролита (% по массе): H_3PO_4 — 65; H_2SO_4 — 15; CrO_3 — 5; H_2O — 15.

Полирование в смеси кислот позволяет сократить время электрополирования, понизить плотность тока и расширить диапазон марок сталей, которые можно полировать.

Второй электролит — с добавкой уротропина — следующего состава (%): H_3PO_4 — 50; H_2SO_4 — 50; уротропин — 8—10. При повышении содержания фосфорной кислоты можно снизить плотность тока и напряжение. При содержании H_3PO_4 63—65 % минимальная плотность тока электрополирования стали 70—100 А/м².

Процесс проводят в одном из указанных электролитов при 40—60 °С и анодной плотности тока от 50 до 500 А/м². При каждой плотности тока процесс ведут в течение 5—10 мин. На основании полученных данных определяют интервал плотностей тока, при котором происходит электрополирование. Определяют степень блеска и зависимость отражательной способности образцов от плотности тока (см. приложение V. 2).

РАБОТА 13. АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Введение

Алюминий принадлежит к числу электроотрицательных металлов; его стандартный потенциал $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66$ В. Поэтому в активном состоянии он легко подвергается коррозии. Однако в тех средах, которые способствуют его пассивированию, на поверхности алюминия образуется тонкая оксидная пленка — Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Она предохраняет алюминий от коррозии во многих нейтральных и слабокислых растворах (например, органических кислотах), а также в атмосферных условиях, но в недостаточной степени. Искусственное наращивание более толстых оксидных слоев на поверхности алюминия возможно путем электрохимической обработки на аноде. Электролиты для анодного окисления алюминия принято подразделять на две группы.

1. Электролиты, в которых оксид алюминия практически нерастворим, например растворы слабых неорганических и органических кислот (борной, винной, лимонной) или их солей. Образующиеся в этих электролитах пленки барьерного типа толщиной до 1 мкм почти не имеют пор и являются диэлектриками. Они находят применение главным образом для изготовления электролитических конденсаторов. Толщина ($d_{\text{пл}}$) таких пленок пропорциональна напряжению U на электролизере: $d_{\text{пл}} = aU$, где a — коэффициент пропорциональности, приблизительно равный $1,4 \cdot 10^{-7}$ см/В.

2. Электролиты, достаточно хорошо растворяющие оксид алюминия (растворы H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и некоторые другие — более сложного состава). В них образуются пористые,

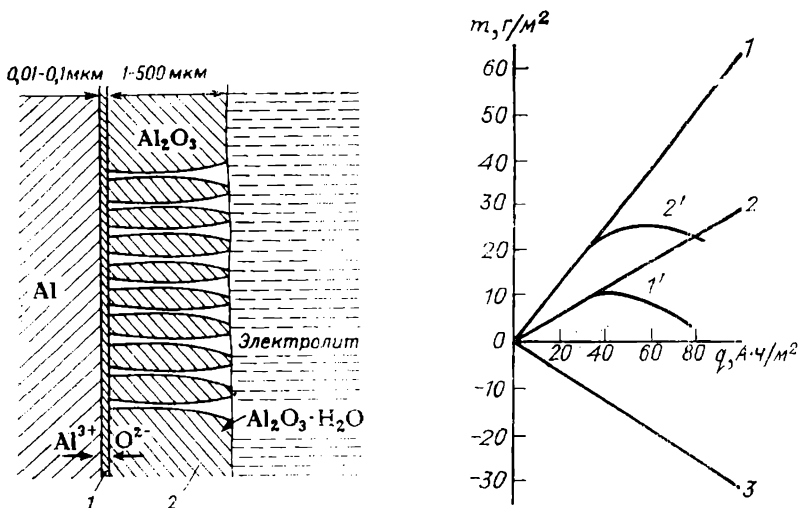


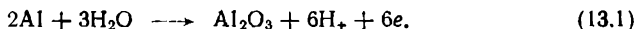
Рис. 13.1. Схема образования оксидной пленки на алюминии:
1 — плотная часть пленки; 2 — пористая часть пленки

Рис. 13.2. Теоретические зависимости массы оксида $m_{\text{ок}}$ (1), увеличения массы образца $m_{\text{обр}}$ (2); массы прореагировавшего алюминия $m_{\text{расх}}$ (3) от количества прошедшего электричества q :

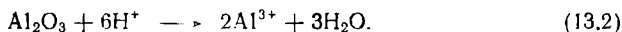
1' и 2' — схематические кривые изменения $m_{\text{ок}}$ и $m_{\text{обр}}$ в реальных условиях электролиза

проницаемые для раствора пленки, толщина которых в зависимости от условий электролиза составляет 1—500 мкм. Такие пленки получают с целью защиты от коррозии, декоративной отделки, повышения твердости и износостойкости, электроизоляции.

Анодное оксидирование алюминия в электролитах второй группы. Реакция анодного окисления может быть выражена следующим уравнением:



При протекании электрического тока на границе металл — раствор образуется тонкая плотная пленка барьерного типа (рис. 13.1), рост которой происходит в результате миграции в ней ионов алюминия навстречу ионам кислорода. Толщина барьерного слоя (0,01—0,1 мкм) остается приблизительно постоянной в течение электролиза, так как внешняя его сторона подвергается растворяющему воздействию электролита по химической реакции:



При этом образуется и растет пористая часть оксидной пленки. Поскольку образование оксида представляет собой

электрохимическую реакцию (13.1), то, с точки зрения расхода электричества, реакцию (13.2) можно рассматривать как реакцию анодного растворения алюминия, т. е. для (13.1) и (13.2) суммарное уравнение:



Таким образом, следует считать, что на аноде протекают параллельно реакции (13.1) и (13.3), которым сопутствует также реакция выделения кислорода; каждый из этих трех процессов характеризуется своим выходом по току.

На рис. 13.2. представлены теоретические зависимости массы негидратированного оксида $m_{\text{ок}}$, увеличение массы образца $m_{\text{обр}}$ за счет ассимилированного кислорода и массы израсходованного в процессе анодного оксидирования алюминия $m_{\text{расх}}$ от количества прошедшего электричества, рассчитанные по закону Фарадея. Электрохимические эквиваленты равны $[\text{г}/(\text{А} \cdot \text{ч})]$:

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,634; \quad g_{\text{O}_2} = 0,298; \quad g_{\text{Al}} = 0,336.$$

Схематические кривые 1' и 2' для реальных условий электролиза показывают, что, вследствие растворения пленки и выделения кислорода, существует некоторая предельная масса оксида (толщина пленки), которая не может быть превышена за счет увеличения продолжительности процесса. Для деталей с точными допусками по размерам практический интерес представляет характер объемных изменений при анодном оксидировании. Теоретическое соотношение масс негидратированного оксида и расходуемого на его образование алюминия соблюдается, если пленка не растворяется, хотя выход по току оксида может изменяться в зависимости от выхода по току кислорода. Соответственно теоретическое соотношение толщины оксида $d_{\text{ок}}$ и затраченной на его образование толщины алюминия d_{Al} пропорциональны их молекулярному $V_{\text{ок}}$ и атомному V_{Al} объемам:

$$\frac{d_{\text{ок}}}{d_{\text{Al}}} = \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Al}}} = \frac{M_{\text{ок}} \gamma_{\text{Al}}}{2A_{\text{Al}} \gamma_{\text{ок}}} = 1,89 \frac{\gamma_{\text{Al}}}{\gamma_{\text{ок}}}; \quad \frac{m_{\text{ок}}}{m_{\text{расх}}} = \frac{g_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{g_{\text{Al}}} = 1,89.$$

Здесь M и A — молекулярные и атомные массы; γ_{Al} и $\gamma_{\text{ок}}$ — плотности алюминия и оксида; 2 — число атомов алюминия в молекуле оксида.

Можно принять: $\gamma_{\text{ок}} = 3,85$ и $\gamma_{\text{Al}} = 2,7 \text{ г/см}^3$. Тогда $d_{\text{ок}}/d_{\text{Al}} = 1,33$, т. е. в процессе анодного оксидирования происходит увеличение толщины, как это показано на рис. 13.3, а; в зависимости от количества растворившегося оксида толщина может и уменьшаться, как это следует из рис. 13.3, б. Если пленка не растворяется, то соотношение 1,33 может изменяться за счет гидратации пленки, включения в нее анионов электролита, образования пор.

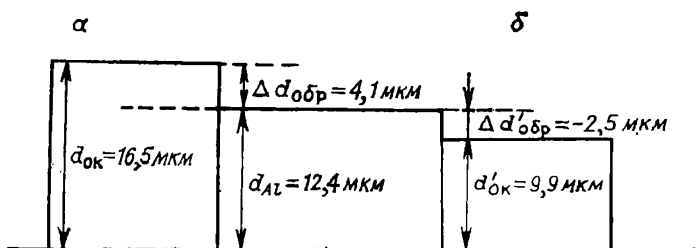


Рис. 13.3. Рассчитанные для $q = 100 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$ объемные изменения при анодировании: а — $d_{\text{ок}}$ и $d_{\text{ок}\delta\text{р}}$, если пленка не растворяется; б — $d_{\text{ок}}$ и $d_{\text{ок}\delta\text{р}}$, если растворится 4% пленки

С ростом концентрации кислоты (при постоянных температуре и плотности тока) и при повышении температуры увеличивается скорость растворения оксида, уменьшается толщина пленки, образующаяся за определенное время электролиза, и увеличивается ее пористость. Поэтому наращивание толстых пленок в растворе серной кислоты проводят при низкой температуре (около 0°C) или в комбинированных электролитах (№ 4, см. табл. 13.1), менее агрессивно действующих на пленку.

Скорость образования оксида должна возрастать пропорционально плотности тока. Однако с повышением плотности тока вследствие выделения джоулевой теплоты температура в зоне роста пленки повышается. Это, в свою очередь, приводит к повышению скорости растворения оксида, а следовательно, и к замедлению ускорения его роста.

Щавелевая кислота обладает, в сравнении с серной, меньшим растворяющим действием, что позволяет наращивать более толстые пленки без понижения температуры электролита. Путем сочетания сильной неорганической кислоты (серная) с более слабыми органическими кислотами (щавелевая, сульфосалициловая, борная) в различных пропорциях разработаны оптимальные составы электролитов (№ 2 и № 4, см. табл. 13.1), в которых можно получать достаточно толстые пленки с заданными свойствами.

Напряжение на электролизере при анодном оксидировании алюминия значительно выше, чем во многих процессах электроосаждения металлов (см. табл. 13.1). Потенциалы выделения водорода из этих растворов на свинцовом катоде не превышают 1 В, падение напряжения в растворах при $i_a = 100\text{--}300 \text{ А}/\text{м}^2$ невелико. Вследствие высокого омического сопротивления пленок основное падение напряжения сосредоточено на аноде и зависит от толщины и пористости оксида. Этим объясняется значительно более высокое напряжение для процессов анодного оксидирования в электролитах №№ 2—5 в сравнении с электролитом № 1.

Свойства оксидных пленок. 1. Оксидные пленки обладают хорошим сцеплением с основой. Эластичность же пленок невелика (при изгибе оксидированного образца появляются трещины) и большей частью ухудшается с понижением температуры процесса.

2. Оксидные пленки отличаются высокой твердостью и износостойкостью. С понижением температуры процесса твердость получаемых покрытий возрастает.

3. Электроизоляционные свойства пленок, характеризуемые значением пробивного напряжения, зависят от их толщины и пористости.

4. Оксидные пленки пористы и обладают большой адсорбционной способностью. Эти свойства используют для повышения защитной способности пленок путем так называемого наполнения пленок: их обрабатывают пассиваторами, паром или горячей водой, вызывая гидратацию оксида, уменьшение его плотности и, следовательно, увеличение его объема, что приводит к уменьшению пористости. Особенно эффективна пропитка растворами хроматов и бихроматов при повышенной температуре, во время которой происходит не только гидратация оксида, но и адсорбция хромата с образованием соединений типа $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$. Способность пленки окрашиваться также связана с ее пористостью.

Высокая прозрачность пленок необходима, если анодное оксидирование проводят с целью сохранения отражательной способности рефлекторов или блеска различных деталей, а также для декоративного окрашивания. Такие покрытия, например из электролита № 1 (см. табл. 13.1), получают на полированном алюминии с последующим наполнением горячей водой.

Окрашивание бесцветных пленок органическими красителями и неорганическими соединениями по реакции двойного обмена (см. методику, приведенную ниже) не позволяет получить светостойкую окраску, так как красители отлагаются лишь в верхней части пор. В связи с распространением строительных конструкций из сплавов алюминия, эксплуатируемых в жестких условиях наружной атмосферы, проводят светостойкое окрашивание путем электрохимической обработки переменным током частотой 50 Гц. В катодный период происходит разряд присутствующих в растворе ионов с образованием мелкодисперсных частиц металлов и нерастворимых оксидов — в основном на дне пор. Окрашенные таким образом пленки наполняют растворами солей металлов (например, никеля), которые взаимодействуют с веществом пленки и образуют гидроксиды. Окрашивание непосредственно в процессе анодного оксидирования, происходящее, например, в электролитах № 3 и № 4 (см. табл. 13.1), связывают с включением в растущий оксид

продуктов разложения органических кислот. Особым декоративным эффектом отличаются непрозрачные эмалевидные, так называемые эмаль-пленки, образующиеся из электролита № 5. Они имеют хорошую коррозионную стойкость при относительно небольшой толщине и также могут быть окрашены.

Цель работы — ознакомление с процессом анодного оксидирования алюминия и изучение влияния состава раствора и режима электролиза на свойства оксидной пленки.

Методика проведения работы

В табл. 13.1 приведены условия анодного оксидирования. Методики окрашивания пленок, определения изменений массы во время электролиза, расчет выходов по току рассмотрены

Таблица 13.1

Составы электролитов, условия анодного оксидирования и назначение покрытий

Номер электролита	Состав электролита		Температура, °С	Плотность тока, А/м ²	Напряжение на электролизере, В	Удельное количество пропускаемого электричества, А·ч/м ²	Назначение покрытий
	компонент	концентрация, г/дм ³					
1	H ₂ SO ₄	180—200	15—40	100—200	До 24	15—150	Защита от коррозии, декоративная отделка
2	H ₂ SO ₄ H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	180—200 10—20	10—40	100—300	До 90	15—250	Защита от коррозии, декоративная отделка, повышение твердости
3	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	40—60	15—25	100—300	До 120	15—300	Электронизолация
4	H ₂ SO ₄ H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O C ₇ H ₆ O ₆ ·2H ₂ O	2—4 25—35 90—100	15—25	100—300	До 100	15—300	Повышение твердости, электроизоляция, окрашивание
5	CrO ₃ H ₃ BO ₃	30—35 1—2	40—45	50—150	40—80	15—150	Защита от коррозии, декоративная отделка — «эмаль»

Примечания. 1. В электролитах № № 1—4 необходимо перемешивание, в электролитах № № 2—4—охлаждение, в электролите № 5 процесс ведут при напряжении 40—80 В, отмечая ток и рассчитывая плотность тока; продолжительность электролиза до 60 мин (по 30 мин при 40 и 80 В).

2. В связи с повышением напряжения (до 100 В) на электролизерах с электролитами № № 2—5 необходимо предусмотреть следующие меры предосторожности: изоляцию всех токоведущих проводов и клемм, а также ограждение анодных клемм изолирующей съемной крышкой после сборки электрической схемы до включения тока. Электролиз ведут в вытяжном шкафу.

3. Катоды для анодного оксидирования — свинец или нержавеющая сталь типа Х18Н9Т.

4. Все электролиты включены в ГОСТ 9.305—84.

в конце этой работы. Методики определения защитной способности пленок, их эластичности, пробивного напряжения указаны в приложениях V.5, V.8 и V.9. Подготовка образцов перед оксидированием — в *приложении II*, табл.2. После электролиза все образцы тщательно промывают холодной водой. Дальнейшая их обработка зависит от назначения оксидирования. Схема установки для электролиза дана в *приложении I*.

Для сокращения времени, затрачиваемого на электролиз, целесообразно собирать две независимо работающие схемы, на анодную штангу навешивать одновременно несколько образцов, две ванны с электролитом № 1 (см. табл. 13.1), работающие при комнатной и повышенной температурах, соединять последовательно. Расчет количества прошедшего электричества — см. в *приложениях I и IV*. В течение опытов измеряют и записывают напряжение на электролизере. Опытные и расчетные данные записывают в табл. 13.2—13.4.

В одном из электролитов при одинаковых условиях проводят опыты 1 и 2.

Оксидируют только чистый или технически чистый алюминий, так как легирующие компоненты влияют на процесс.

Опыт 1. Исследовать влияние количества прошедшего электричества (электролиты №№ 3—5, табл. 13.1) или температуры (электролиты № 1 или № 2) на свойства оксидной пленки.

В зависимости от конструкции анодной штанги можно навешивать 3—4 образца с рабочей площадью поверхности $S \approx 0,2—0,25$ дм² или один образец с $S \approx 1$ дм², который затем осторожно (во избежание появления в пленке трещин) разрезают на несколько частей. Проводят следующие операции: 1) окрашивание бесцветных и слабоокрашенных пленок (электролиты №№ 1—3, 5) органическим красителем, неорганическими соединениями или электрохимическим методом (см. ниже методику); 2) испытания на защитную способность непосредственно после электролиза и после обработки в растворе бихромата калия (100 г/дм³) при 90—95 °С в течение 20 мин (см. *приложение V.5*); испытания на эластичность и измерение пробивного напряжения (см. *приложения V.8 и V.9*). Результаты записывают в табл. 13.2. Образцы представляют вместе с отчетом.

Опыт 2. Определить влияние количества прошедшего электричества (электролиты №№ 3—5, табл. 13.1) или температуры (электролиты №№ 1, 2) на изменение массы образцов при анодном оксидировании, объемную пористость и толщину пленки.

На график, аналогичный рис. 13.2, наносят расчетные прямые и опытные значения $m_{обр}$, $m_{ок}$, $m_{расх}$, m_{Al} . Рассчитывают толщину пленки и изменение толщины образца. Определяют

Т а б л и ц а 13.2

**Условия оксидирования и результаты определения
защитной способности пленки**

Номер электролита	Температура электролита, °C	Напряжение на электролизере, В	Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Продолжительность процесса, мин	Удельное количество электричества, А·ч/м ²	Номер образца и его площадь поверхности (м ²)	Время до изменения окраски, мин	
								образцы после оксидирования	образцы после обработки раствором бихромата калия

Т а б л и ц а 13.3

**Результаты определения изменения массы образца,
пористости и толщины пленки**

Номер образца	Масса образца, г				Масса, отнесенная к единице площади поверхности, г/м ²			Масса масла, поглощенного пленкой (B—B), г	Объем пор, см ³	Объем пленки, см ³	Объемная пористость П, %	Толщина пленки, мкм
	до оксидирования А	после оксидирования В	после пропитки маслом В	после снятия пленки Г	масса пленки	масса растворенного алюминия	изменение массы образца					

Т а б л и ц а 13.4

Результаты определения выхода по току

Удельное количество электричества, А·ч/м ²					Масса, отнесенная к единице площади поверхности, г/м ²		Выход по току, %		
<i>q</i> _{общ}	<i>q</i> '	<i>q</i> _{O₂}	<i>q</i> _{Al}	<i>q</i> _{ок}	<i>m</i> _{Al}	<i>m</i> _{Al_{ок}}	ВТ _{O₂}	ВТ _{ок}	ВТ _{Al}

выходы по току по методике, приведенной ниже. Результаты записывают в табл. 13.3 и 13.4.

Рабочая площадь поверхности образцов зависит от изменений массы при электролизе. В электролитах №№ 1, 2, 5 $S \approx 1 \text{ дм}^2$, в электролитах №№ 3, 4 — $S \approx 0,5 \text{ дм}^2$.

Опыт 3. Определить зависимость выхода по току кислорода от продолжительности электролиза.

Опыт 3, дополняющий опыт 2, проводят на установке для определения выхода по току по объему выделившегося газа, описанную в работе 21 и показанную на рис. 21.2 (но без измерения потенциала). Анод — взвешенный съемный стержень из алюминия (на рис. 21.2 позиция 4).

Исходные данные и результаты записывают в таблицы, аналогичные табл. 21.2 и 21.3. Объем выделившегося кислорода при нормальных условиях V_0 рассчитывают, как указано в работе 21. Выходы по току кислорода (средний от начала опыта) $ВТ_{ср} = V_0 / (q g_{O_2})$ и за данный промежуток времени $ВТ = V'_0 / (q' g_{O_2})$, где V_0 и V'_0 — объемы кислорода при нормальных условиях; q и q' — количество прошедшего электричества от начала опыта и за данный промежуток времени соответственно; g_{O_2} — электрохимический эквивалент кислорода, равный $22400 / (4 \cdot 26,8) = 209,5 \text{ см}^3 / (\text{А} \cdot \text{ч})$. Строят график зависимости ВТ от q' . Определение изменений массы образца во время электролиза проводят, как указано ниже, но пористость не измеряют. Расчеты выходов по току для двух других анодных процессов, описываемых уравнениями (13.1) и (13.3), см. ниже.

Окрашивание оксидной пленки

Окрашивают свежеоксицированные, промытые холодной водой образцы.

Окрашивание органическими красителями. Применяют специальные красители для оксидированного алюминия в виде растворов с содержанием 1—10 г/дм³ красящего вещества (составы их приведены в ГОСТ 9.305—84). Каждый образец разрезают на две части и погружают в раствор красителя при 75—90 °С соответственно на 15 и 30 мин.

Окрашивание для имитации золота проводят на образцах, которые до оксидирования подвергают электрополированию с целью создания блестящих поверхностей (см. приложение II, табл. 2). В этом случае используют раствор состава (г/дм³): оранжевый 2Ж — 0,4; кислотный черный М — 0,05; желтый 3 — 0,02; сода кальцинированная — 0,1. рН 5,5—7,0; температура 18—25 °С; время окрашивания 2—3 мин. Для закрытия пор в пленке и закрепления в ней красителя после промывки холодной водой образцы обрабатывают 30 мин в кипящей дистиллированной воде.

Окрашивание неорганическими пигментами. Золотистые оттенки получают погружением в раствор $\text{FeNH}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ с концентрацией 8—10 г/дм³ и рН 5,0—5,5 при 40—60 °С в течение 5—20 мин.

Окрашивание неорганическими соединениями по реакции двойного обмена. Образцы обрабатывают последовательно в двух растворах, взаимодействие которых в порах пленки дает окрашенные труднорастворимые соединения. В табл. 13.5 приведены составы некоторых растворов и получающаяся окраска. Образец погружают сначала в раствор № 1а, затем после промывки холодной водой, в раствор № 1б или соответственно в растворы № 2а и

Таблица 13.5

Составы растворов и окраска пленки

Номер раствора	Состав раствора		Температура, °С
	компонент	концентрация, г/дм ³	
I. Окраска — синяя, голубая			
1а	K ₄ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O	10—15	20
1б	FeCl ₃ · 6H ₂ O	10—100	20
II. Окраска — от золотисто-коричневой до черной			
2а	Co(CH ₃ CO ₂) ₂	50	50
2б	KMnO ₄	30	30

№ 26. После выдержки в каждом растворе в течение 5—30 мин образцы снова промывают холодной водой и высушивают на воздухе.

Электрохимическое окрашивание переменным током. Образец разрезают на две части и обрабатывают в одном из растворов, указанных в табл. 13.6, в течение разного времени. После окрашивания и промывки холодной водой проводят уплотнение пленки дистиллированной водой при 90—95 °С в течение 30—45 мин или в растворе $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (300—350 г/дм³) при pH 4,0—4,2, 90—95 °С в течение 15—20 мин.

Таблица 13.6

Условия электрохимического окрашивания оксидных пленок на алюминии переменным током

Номер электролита	Состав раствора		pH	Режим обработки *						Окраска	Материал вспомогательных электродов
	компонент	концентрация, г/дм³		плотность тока, А/м²	температура, °С	напряжение на электролизере, В		продолжительность, мин			
						1	2	1	2		
1	NiSO₄ · 6H₂O MgSO₄ · 7H₂O Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O H₃BO₃	По 25	5—6	25	25	10	15	0,5	1	Золотистая	Никель **
						10	15	0,5	3	Бронзовая	
						10	15	0,5	8	Коричневая	
2	KMnO₄ H₂SO₄	10—15 4—6	1,9— —2	5,0	20	6	—	5	—	Золотистая	Графит, алюминий
3	CuSO₄ · 5H₂O H₂SO₄	15—25 4—6	1,9— —2	50	20	10	—	До 10	—	От темной до черной	Медь, графит

* 1 и 2—стадии процесса.

** Соотношение поверхностей алюминия и никеля равно 1 : 2.

Определение массы образовавшейся пленки, изменения массы образца, объемной пористости и плотности пленки

Подготовленный к электролизу сухой образец взвешивают на аналитических весах * (масса A , г). После оксидирования и промывания холодной водой образец высушивают и взвешивают (масса B , г). Затем определяют объемную пористость путем измерения массы масла, поглощенного пленкой. Для этого образец погружают на 30—40 мин в фарфоровый стакан с веретенным маслом или с полиэтилсилоксановой жидкостью, нагретыми до 100—110 °С. Потом образец выгружают, дают жидкости стечь, остаток удаляют, осторожно протирая фильтровальной бумагой, и взвешивают (масса B , г). Образец тщательно обезжиривают ацетоном и помещают в раствор для удаления пленки.

Составы растворов для снятия пленки:

	1	2
Ортофосфорная кислота (плотность 1,56 г/см ³)	45 см ³	90 см ³
Хромовый ангидрид	20 г	40 г
Вода дистиллированная	До 1 дм ³	До 1 дм ³

Температура 90 °С. Алюминий в этих растворах не растворяется. После прекращения растворения пленки образец промывают холодной водой, высушивают и взвешивают (масса Γ , г). Полноту удаления пленки контролируют, используя методику определения защитной способности (см. приложение V.5). Если пленка на поверхности алюминия отсутствует, то изменение окраски капли должно происходить так же, как и на алюминии без оксидной пленки, в течение нескольких секунд.

Используя эти данные и обозначая площадь поверхности образца S , можно рассчитать массу пленки ($m_{ок}$), массу растворенного в процессе оксидирования алюминия ($m_{расх}$), изменение массы образца во время оксидирования ($m_{обр}$), отнесенные к единице площади поверхности:

$$m_{ок} = (B - \Gamma)/S; \quad m_{обр} = (B - A)/S;$$

$$m_{расх} = (A - \Gamma)/S, \quad \text{т. е.} \quad m_{обр} = m_{ок} - m_{расх}.$$

Масса масла, поглощенного пленкой, и объем пор, равный объему масла, поглощенного пленкой, составляют: $m_m = (B - \Gamma)$; $V_{пор} = m_m/\gamma_m$; плотность масла $\gamma_m = 0,9$ г/см³, жидкости $\gamma_{ж} = 0,95$ г/см³; объем оксида $V_{ок} = (B - \Gamma)/\gamma_{ок}$ (плотность оксида принимают равной плотности гидратированного оксида $\gamma_{ок} = 3,14$ г/см³).

Объемная пористость (%) пленки $\Pi = (V_{пор}/V_{пл}) \cdot 100 = [V_{пор}/(V_{ок} + V_{пор})] \cdot 100$.

Сопоставляя выражения для $V_{ок}$ и Π , можно получить объем пленки и, следовательно, плотность пленки с учетом ее пористости:

$$V_{пл} = V_{ок}/(1 - 0,01\Pi); \quad \gamma_{пл} = \gamma_{ок}(1 - 0,01\Pi).$$

Толщину $d_{пл}$ (мкм) рассчитывают как:

$$d_{пл} = \frac{V_{пл} \cdot 10^4}{S \cdot 10^2} = \frac{V_{ок} \cdot 10^4}{S(1 - 0,01\Pi) \cdot 10^2} = \frac{m_{ок} \cdot 10^4}{S\gamma_{ок}(1 - 0,01\Pi) \cdot 10^2}.$$

* При соответствующем подборе толщины алюминиевой фольги и размера образцов можно пользоваться торзионными весами.

Расчет выходов по току

Для расчета используют опытные значения $m_{ок}$, $m_{обр}$, $m_{расх}$, определенные гравиметрически (см. выше). Общее количество электричества, прошедшего во время оксидирования — $q_{общ}$ расходуется на: а) выделение кислорода — q_{O_2} ; б) образование оксида, остающегося на поверхности металла, — $q_{ок}$; в) образование оксида, химически растворенного по реакции (13.2) с переходом Al^{3+} в раствор, — q_{Al} .

При расчете выхода по току кислорода исходят из того, что в растворах анодного оксидирования скорость растворения алюминия во много раз меньше скорости растворения оксида. Поэтому можно принять, что масса израсходованного при оксидировании алюминия $m_{расх}$ (см. рис. 13.3) соответствует количеству электричества q' , затраченного на переход алюминия в пленку $q_{ок}$ и в раствор q_{Al} , т. е. $q' = q_{ок} + q_{Al} = m_{расх}/g_{Al}$. Общее количество прошедшего электричества рассчитывают как $q_{общ} = It$.

Тогда: $q_{O_2} = q_{общ} - q'$ и выход по току (%) кислорода составит:

$$BT_{O_2} = \frac{q_{O_2}}{q_{общ}} \cdot 100 = \frac{q_{общ} - q'}{q_{общ}} \cdot 100 = \frac{q_{общ} - (m_{расх}/g_{Al})}{q_{общ}}.$$

Если BT_{O_2} определяют по объему выделившегося кислорода, как в опыте 3 то $q' = q_{общ} (100 - BT_{O_2})/100$.

Соответственно выходы по току (%) оксида и растворенного алюминия составят:

$$BT_{ок} = \frac{q_{ок}}{q_{общ}} \cdot 100 = \frac{m_{ок}/g_{Al_2O_3}}{q_{общ}} \cdot 100 = \frac{m_{обр}/g_{O_2}}{q_{общ}} \cdot 100,$$

$$BT_{Al} = \frac{q' - q_{ок}}{q_{общ}} \cdot 100.$$

Масса растворенного алюминия:

$$m_{Al} = (q' - q_{ок}) g_{Al} = m_{расх} - m_{Al_{ок}} = m_{расх} - \frac{q_{Al}}{g_{Al_2O_3}} m_{ок}.$$

РАБОТА 14. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ (ХИМИЧЕСКОЕ) ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И МЕДИ

Введение

В основе автокаталитического (химического) осаждения металлов лежит реакция окисления растворенного в электролите восстановителя, в результате которой на каталитически активной поверхности освободившимися электронами восстанавливается металл.

Выбор возможных восстановителей тем шире, чем положительнее стандартный потенциал металла, т. е. чем он благороднее. Необходимым условием протекания реакции является ее автокаталитический характер, т. е. способность осаждающегося металла катализировать процесс восстановления. Это обеспечивает получение компактного покрытия значительной толщины. Степень автокатализа зависит от природы металла и природы восстановителя. В отсутствие автокатализа реакция восстано-

ления, если и протекает, то во всем объеме раствора и приводит к образованию порошкообразного металла. К числу металлов, способных к автокаталитическому восстановлению, относят: никель, кобальт, железо, медь, серебро, золото, палладий, рутений, родий, платину, олово, свинец, индий. Имеются противоречивые сведения относительно возможности химического восстановления таких металлов, как кадмий, цинк, висмут, хром. Для автокаталитического восстановления металлов предложен ряд восстановителей: гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид и его производные, гидразинборан, ионы некоторых металлов (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{2+} , Co^{2+}). Для палладия восстановителем служит фосфит, для ионов меди в литературе упоминается также тиосульфат. Путем химического восстановления можно получать покрытия из индивидуальных перечисленных металлов и двойные или тройные сплавы этих металлов различного состава. При этом возможно соосаждение металла, восстанавливающегося автокаталитически, с металлом не восстанавливающимся химически.

Основными компонентами растворов для химического осаждения являются комплексные соединения осаждающегося металла, восстановитель. Увеличение концентрации восстановителя приводит к возрастанию скорости химического осаждения металла. Однако эта зависимость сохраняется лишь до определенного предела (например, для формальдегида — до 0,6 моль/дм³, для борогидрида — до 0,05 моль/дм³). Дальнейшее повышение концентрации восстановителя практически не влияет на скорость химического осаждения металла, но значительно снижает стабильность раствора. Повышение концентрации ионов восстанавливаемого металла приводит к более или менее равномерному росту скорости осаждения. При этом стабильность раствора также понижается.

Третьим реагентом, участвующим в процессе автокаталитического восстановления металла, являются гидроксид-ионы или ионы гидроксония. Однозначной связи между концентрацией OH^- (соответственно pH среды) и скоростью восстановления нет. Зависимость здесь очень сложная, определяемая, с одной стороны, взаимодействием восстановителя с водой, с другой — стехиометрией суммарного процесса восстановления.

Влияние температуры на процессы автокаталитического восстановления металлов имеет такой же характер, что и для большинства химических реакций, т. е. выражено экспоненциальной зависимостью. Однако получить прямую зависимость $v = f(T)$ очень трудно, так как она осложняется высокой чувствительностью стабильности раствора и скоростей побочных реакций к изменению температуры.

Значение кажущейся энергии активации процессов химического восстановления металлов лежит в пределах от 20 до

100 кДж/моль. Для процессов восстановления никеля, например, характерны повышенные температуры (почти до 100 °С в кислых растворах), а для процесса химического восстановления меди формальдегидом — температуры 20—50 °С, причем выбор температурного режима определяется природой лиганда. Химическое меднение в тартратных растворах проводят обычно при температуре от 18 до 30 °С, а в растворах на основе ЭДТА* — при температуре выше 40 °С. Стабильность растворов химического меднения с повышением температуры снижается, поэтому в растворах, работающих при повышенных температурах, всегда содержатся стабилизирующие добавки, которые позволяют получать осадки хорошего качества даже при температурах, более 70 °С.

В ходе автокаталитического восстановления металлов в большинстве случаев выделяется водород (в случае с гидразином — также и азот), скорость выделения которого пропорциональна скорости осаждения металла. Выделение газов способствует перемешиванию раствора.

В литературе имеются отрывочные и противоречивые данные о характере влияния перемешивания на скорость химического восстановления металла. Так, имеются сведения о снижении скорости осаждения при перемешивании щелочных растворов химического никелирования при комнатной температуре. Для горячих щелочно-цитратных растворов химического никелирования не установлено заметного влияния перемешивания на кинетику процесса, в то время как в кислых растворах химического никелирования (при повышенных температурах) перемешивание увеличивает скорость осаждения.

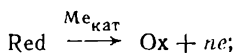
В растворах химического меднения при малых концентрациях меди и низких скоростях осаждения процесс восстановления контролируется массопереносом. В этом случае влияние принудительной конвекции велико. При высоких концентрациях ионов и больших скоростях осаждения это влияние ничтожно. Снижение средней скорости осаждения при перемешивании раствора может быть вызвано увеличением диффузии кислорода к поверхности образующегося покрытия и частичной его пассивацией. Необходимо отметить, что перемешивание раствора химического меднения повышает его стабильность. Это связано, по-видимому, со снятием диффузионных ограничений по доставке растворенного кислорода к образующимся в объеме раствора зародышам металлической фазы и пассивацией их поверхности, приводящей к торможению процесса самопроизвольного роста этих зародышей.

В настоящее время существует три основных направления в объяснении механизма автокаталитического восстановления

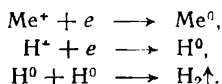
* Этилендиаминтетрауксусная кислота, или трилон Б.

металлов. Первое из них базируется на утверждении, что ионы металла восстанавливаются атомарным водородом или гидрид-ионом, образующимся в результате взаимодействия восстановителя с металлом-катализатором. Второе предполагает возможность внутримолекулярного окисления-восстановления комплексного соединения восстанавливаемого металла. Третье направление объединяет многочисленные электрохимические трактовки автокаталитического восстановления металлов. В настоящее время большинство исследователей придерживается третьего направления. Наиболее упрощенный электрохимический подход к объяснению механизма автокаталитического восстановления металлов заключается в использовании модели полного сопряжения парциальных электродных реакций, впервые сформулированной для случая электрохимической коррозии. Такой подход к процессам химического восстановления металлов впервые описан на примере химического меднения. Позднее Ван Ден Мееракер представил единый механизм автокаталитического восстановления металлов как результат сопряжения двух процессов:

анодного — окисления восстановителя с образованием электронов и передачей их каталитической поверхности



катодного — восстановления на каталитической поверхности металла и водорода



Таким образом, гипотеза об электрохимическом механизме процесса автокаталитического восстановления металла предполагает сопряжение двух независимых электродных реакций, протекающих на одной и той же поверхности: анодного окисления восстановителя и катодного восстановления металла. Однако, как показали дальнейшие исследования, сопряжение парциальных электродных реакций осуществляется довольно сложным образом и характеризуется не только взаимным влиянием друг на друга, но и влиянием свойств металла-катализатора на эти реакции. Причем свойства каталитической поверхности, в свою очередь, чувствительны к характеру протекания электродных и химических реакций.

Цель работы — ознакомление с процессом осаждения никеля путем химического восстановления; исследование скорости процесса химического никелирования в зависимости от природы покрываемого металла, состава раствора, pH и температуры; определение стабильности раствора в различных условиях проведения эксперимента.

Ознакомление с процессом осаждения меди путем химического восстановления; исследование влияния типа лиганда и рН раствора на скорость осаждения меди и качество покрытия.

Методика проведения работы

Для проведения опытов применяют термостойкие стаканы вместимостью 250 см³. Температуру раствора поддерживают постоянной с помощью глицериновой бани (в процессе изучения химического никелирования) и с помощью термостата (в процессе изучения химического меднения). Образцы для нанесения покрытий размером 2 × 5 см изготавливают из стали, меди и цинка. Объем раствора 200 см³. Образцы, подготовленные в соответствии с *приложением II*, завешивают в раствор на стеклянных крюках. Составы исследуемых растворов приведены в табл. 14.1 и 14.3. Все опыты и расчетные данные записывают в табл. 14.2 и 14.4. Стабильность (C , %) раствора химического никелирования выражают как отношение массы компактного осадка на образцах к общей массе металла, выделившегося на образцах (A , г) и в объеме раствора (B , г): $C = [A/(A + B)] \cdot 100$. Толщину покрытия определяют по формуле (3), приведенной в *приложении IV*.

В а р и а н т I

Опыт 1. Определить влияние природы покрываемого металла, рН раствора и температуры на скорость процесса и качество никелевых покрытий.

Для определения влияния природы покрываемого металла в сосуды, содержащие электролит № 3 (см. табл. 14.1) при 97—98 °С, погружают обезжиренные и взвешенные образцы: стальной — в первый сосуд и медный или цинковый — во второй.

При исследовании влияния рН и температуры раствора на скорость процесса и качество осадка в сосуды, содержащие соответственно раствор № 4 и раствор № 3 (при 60 °С), загружают обезжиренные и взвешенные образцы из стали. Обезжиривание проводят под тягой. Время нанесения покрытий 60 мин. По увеличению массы рассчитывают толщину покрытия, а следовательно, скорость процесса. Качество осадков определяют визуально.

Опыт 2. Определить стабильность раствора химического никелирования в зависимости от рН, наличия лиганда и соотношения концентраций соли никеля и гипофосфита натрия в растворе.

Все исследования проводят на образцах из стали в четырех электролитах (см. табл. 14.1) при 97—98 °С. Продолжительность опыта 60 мин. Промытые и высушенные образцы взвешивают.

Т а б л и ц а 14.1

Составы электролитов для химического никелирования

Номер электролита	Концентрация, г/дм ³			рН
	ацетат никеля	гипофосфит натрия	глицин (гликокол)	
1	15	30	—	4,7—5,5
2	30	30	15	4,7—5,5
3	15	30	15	4,7—5,5
4	15	30	15	2,7—4,3

Т а б л и ц а 14.2

Результаты опытов

Номер электролита	Масса образца, г		Масса осадка на дне сосуда	Общая масса восстановленного никеля, г	Толщина покрытия, мкм	Стабильность раствора, %
	до нанесения покрытия	после нанесения покрытия				

Т а б л и ц а 14.3

Составы электролитов для химического меднения

Концентрация HCON (37%-й) — 10 см³/дм³, NaOH — до нужного значения рН; температура — 30—25 °С.

Номер электролита	Концентрация, г/дм ³				рН
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	Na ₂ (ЭДТА)	Na ₂ CO ₃	
1	35	150	—	35	12,5
2	20	—	50	—	12,5
3	20	—	50	—	11,5
4	20	—	50	—	10,0

Т а б л и ц а 14.4

Результаты опытов

Номер электролита	Масса образца, г		Толщина покрытия, мкм	Качество покрытия	Примечание
	до нанесения покрытия	после нанесения покрытия			

Осадок, имеющийся на дне сосуда, отстаивают на воронке Бюхнера, промывают, высушивают и взвешивают. Стабильность раствора рассчитывают по указанной выше формуле.

В а р и а н т II

Опыт 1. Определить влияние типа лиганда на скорость осаждения меди и качество покрытий.

Обезжиренные и протравленные стальные образцы покрывают медью в течение 2 ч в растворах №№ 1и 2 (см. табл. 14.3). Образцы взвешивают до начала покрытия и после. Качество покрытий определяют визуально. По увеличению массы, как и в варианте 1, опыт 1, рассчитывают толщину и скорость процесса.

Опыт 2. Определить влияние рН медного раствора на скорость осаждения меди и качество покрытий.

Стальные образцы подготавливают, как в опыте 1, для чего применяют растворы №№ 2—4 (см. табл. 14.3). Опыты проводят в течение 2 ч.

РАБОТА 15. ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Введение

Металлизированные диэлектрики представляют большой интерес для многих отраслей промышленности, так как сочетают в себе полезные свойства металла и диэлектрика. Металлизация диэлектриков дает возможность экономить металл, снижать массу конструкций, придавать изделиям красивый внешний вид, получать пресс-формы методом гальванопластики для изготовления точного металлорежущего инструмента и копировать произведения искусства. Важное место занимает способ нанесения функциональных покрытий на диэлектрики для изделий электронной промышленности, особенно для производства печатных плат.

Способы металлизации диэлектриком можно разделить на четыре вида: механические, физические, химические и электрохимические. Перечисленные способы применяют как самостоятельно, так и в различных сочетаниях. Чаще всего используют химико-гальваническую металлизацию, в которой на поверхность диэлектриков наносят металл сначала путем химического восстановления из растворов, а затем электрохимически. Большой интерес представляют новые электрохимические методы нанесения металлических покрытий непосредственно на диэлектрики, минуя стадию химического восстановления металлов.

Металлизация диэлектриков путем химического восстановления металлов. Металлизация диэлектриков включает три основные операции:

1) первичную обработку — модифицирование поверхности с целью придания поверхности гидрофильных свойств и увеличения адгезии металла к основе;

2) сенсибилизацию и активизацию поверхности — создание активных центров на поверхности диэлектрика;

3) нанесение покрытия.

Первичная обработка поверхности диэлектрика включает ряд последовательных операций: механическую обработку, обезжиривание, очистку, травление-окисление и некоторые другие, необходимость которых определяется конкретной технической задачей.

Многие виды диэлектриков, особенно пластмассы, в большей или меньшей степени гидрофобны, т. е. не смачиваются водой. Поэтому гидрофилизация поверхности большинства диэлектриков является основной задачей, решаемой на стадии первичной обработки поверхности. Наиболее эффективными способами придания поверхности диэлектрика гидрофильных свойств считаются травление в органических растворителях и обработка в растворе окислителей. Органический растворитель разрыхляет поверхностный слой диэлектрика, вызывая его набухание, что ослабляет связи между полимерными цепями в приповерхностном слое. Окислительная обработка, проводимая после стадии набухания, резко повышает сорбционную способность поверхности диэлектрика. Это происходит главным образом за счет увеличения хемосорбционной поверхностной активности, которая обусловлена, с одной стороны, увеличением гидрофильности поверхности («прививка» активных групп), с другой стороны, раз-

рывом связей типа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ в результате воздействия на молекулы мономеров сильного окислителя. Так, обработка стеклотекстолита в растворе, содержащем перманганат калия и фосфорную кислоту, приводит к повышению адсорбции палладия на его поверхности в четыре раза, а обработка в растворе, содержащем хромовый ангидрид и серную кислоту, увеличивает сорбционную способность поверхности стеклотекстолита более чем в 10 раз.

В ходе активирования на поверхности диэлектрика образуются каталитические центры, являющиеся инициаторами процесса автокаталитического восстановления металла. Наиболее универсальными и удобными являются химические методы активирования в жидкой фазе. Они применимы для любых поверхностей. Суть этих методов заключается в том, что на активируемую поверхность наносят малые количества металлов-катализаторов (активаторов) или насыщают поверхностные слои сильными восстановителями, способными в растворе химической металлизации легко восстанавливать ионы осаждаемого металла. Наибольшее распространение получил так называе-

мый универсальный, или «классический» способ активирования диэлектрика, который включает сенсibilизацию, т. е. обработку поверхности в растворе соли олова(II), гидролиз последней на поверхности в процессе гидролизной промывки и обработку в растворе соли благородного металла (серебра, золота, платины, чаще всего палладия).

Применяют также растворы, позволяющие объединить сенсibilизацию и активацию в одну технологическую операцию. Такие растворы называют «совмещенными» активаторами. Готовят их, как правило, путем приливания раствора хлорида палладия в солянокислый раствор хлорида олова(II). Вопрос о природе действия совмещенного активатора однозначно пока не решен. Установлено, что как при отдельной активации поверхности диэлектрика, так и в случае применения совмещенного активатора на поверхности диэлектрика образуются активные центры кристаллического палладия или его сплавов с оловом, инициирующие химическое восстановление металлов. Если после активирования поверхность не обладает достаточной каталитической активностью, то в качестве «акселератора» (ускорителя реакции восстановления металла) применяют повторно раствор активации или сильный восстановитель (чаще тот, который используют при химической металлизации). Для металлизации диэлектриков наиболее часто используют покрытия медью и никелем.

Медь обычно восстанавливается с помощью формальдегида в щелочной среде, никель — с помощью гипофосфита натрия как в кислотной, так и в щелочной среде (см. работу № 14).

В производстве печатных плат используют химико-гальваническую металлизацию: по слою химически восстановленной меди осаждают медь электролитически из сульфатных, фторборатных, дифосфатных и некоторых других электролитов. Для других промышленных целей, когда нужно снизить массу конструкции, сэкономить металл, придать поверхности изделия заданные свойства, а также для производства товаров народного потребления применяют электрохимическую металлизацию диэлектриков, минуя стадию химического восстановления металлов.

Электрохимическая металлизация диэлектриков. Особенности первичной подготовки поверхности диэлектрика перед нанесением токопроводящего слоя (обезжиривание, травление), как и в случае химической металлизации, зависят от природы покрываемых изделий. Создание электропроводящего слоя перед электрохимической металлизацией осуществляют, как правило, без применения драгоценных металлов. Для этого на диэлектрик наносят окунанием или из пульверизатора органический растворитель или эпоксидную смолу, содержащие в качестве наполнителя высокодисперсные порошки металлов, т. е.

применяют токопроводящие полимерные композиции (ТПК). После высушивания такой смеси можно непосредственно электролитически осаждать металл на поверхности диэлектрика. В нашей стране разработана акриловая токопроводящая эмаль АС-588, в которой наполнителем являются частицы никеля с размером зерен 20—25 мкм. Вместо дефицитных порошков металлов можно использовать сажу. Добавка сажи в каучук, резину, термопласты в количестве 30—35 % обеспечивает удельную электропроводимость, достаточную для металлизации их в электролите меднения или никелирования.

Наносят также токопроводящие слои халькогенидов — соединений серы и фосфора, обладающих полупроводниковыми свойствами. В последнее время получили применение токопроводящие слои (ТПС) на основе сульфидов металлов.

Способы получения ТПС можно разделить на две основные группы: образование ТПС в результате реакции химического осаждения из раствора, содержащего ионы осаждаемого металла и сульфидирующий агент; сорбционные способы, основанные на сорбции поверхностным слоем диэлектрика малорастворимых веществ, например гидрооксидов электроотрицательных металлов, и преобразовании их в сульфиды металлов на поверхности диэлектрика.

В данной работе предполагается для получения ТПС применять сорбционные методы. Сорбционным методом получают смесь сульфидов меди и цинка (вариант 2, опыт 1) или сульфид меди (вариант 2, опыт 2).

Цель работы: 1. Ознакомление с процессом осаждения меди на АБС-пластмассу (акрилбутадиенстирольные композиции) путем химического восстановления металла с использованием раздельной (универсальной или «классической») активации и сенсibilизации, а также с помощью «совмещенного» активатора. Оценка влияния различных способов активирования диэлектрика на сцепление покрытия, полученного методом химико-гальванической металлизации, с основой.

2. Ознакомление с электролитическим способом никелирования АБС-пластмассы после формирования на поверхности диэлектрика ТПС сульфидов металлов. Оценка влияния различных факторов на сцепление покрытия никелем с основой.

Методика проведения работ

Установку собирают по схеме, приведенной в *приложении 1*. В качестве электролизеров применяют термостойкие стаканы вместимостью 250 см³. Для активации и сенсibilизации используют стаканы на 100 см³. Образцы для нанесения покрытия размерами, например, 2 × 5 см изготавливают из АБС-пластмассы. Объем раствора для активации и сенсibilизации, а также

Составы растворов для подготовки поверхности диэлектриков

Номер раствора	Операция, раствор для обработки	Концентрация, г/дм ³									
		H ₂ SO ₄	HCl	K ₂ Cr ₂ O ₇	SnCl ₂ ·2H ₂ O	PdCl ₂ ·6H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O	ZnCl ₂ ·6H ₂ O	NH ₄ OH (25 %), мл/л	Na ₂ S	Na ₂ (ЭДТА)
1	Травление	1400	—	40—50	—	—	—	—	—	—	—
2	Сенсибилизация	—	40—50	—	20—25	—	—	—	—	—	—
3	Активация	—	12—18	—	—	0,25—0,5	—	—	—	—	—
4	»	—	—	—	—	4	—	—	350	—	12
5	»	—	40—50	—	—	1	—	—	150	—	20
6	Обработка в совмещенном активаторе	—	330	—	8	0,5	—	—	—	—	—
7	Совмещенный раствор для нанесения сульфидного слоя цинка и меди	—	—	—	—	—	60	100	300	—	—
8	Раствор сульфидирующего агента	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
9	Аммиакатный раствор цинка	—	—	—	—	—	—	100	До pH 7—10	—	—
10	Раствор сульфата меди	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—

Таблица 15.2

Составы растворов и условия нанесения металлических покрытий на диэлектрик

Номер раствора	Операция	Концентрация, г/дм ³											pH	Температура, °C	Плотность тока, А/м ²
		CuSO ₄ ·5H ₂ O	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	H ₃ BO ₃	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃	HCOH	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	добавка ЛТИ «Авангард», см ³ /дм ³			
1	Химическое меднение	35	5	—	—	150	40	35	15	—	—	—	12,8	20—25	—
2	Электрохимическое меднение	200—250	—	—	—	—	—	—	—	50—70	—	—	—	20—25	150—200
3	То же	60—70	—	—	—	—	—	—	—	150—180	50—60	1—3	—	18—25	200—400
4	Никелирование	—	250—300	30	30	—	—	—	—	—	—	—	5,5—5,2	20—60	50—400

для обработки образцов в совмещенном активаторе составляет 50 см³, объем раствора для химического меднения — 200 см³. Степень (плотность) загрузки 100—250 см²/дм³.

Формирование ТПС сульфидов металлов проводят в стаканах вместимостью 200 см³. Объем растворов 150 см³. Растворы для травления образцов хранят в фарфоровых стаканах *под тягой*. Травление производят только *под тягой* и остерегаются *возможного попадания капелек раствора на кожу рук или лица*. По окончании травления образцы промывают сначала в стакане с водой, а затем под струей воды. Составы растворов для подготовки поверхности диэлектриков и нанесения на них покрытий приведены соответственно в табл. 15.1 и 15.2.

В а р и а н т 1. Химическая и химико-гальваническая металлизация АБС-пластмассы

Опыт 1. Нанести на поверхность АБС-пластмассы покрытия путем химического и электрохимического меднения (растворы №№ 1, 2, см. табл. 15.2) при использовании отдельно сенсibilизации и активации (см. табл. 15.1, растворы №№ 2 и 3, или 2 и 4, или 2 и 5 по указанию преподавателя).

Образцы, обезжиренные в растворах обычного состава (см. приложение II, табл. 1), подвергают травлению (раствор № 1, табл. 15.1), а затем обработке в сенсibilизаторе и активаторе (каждая операция примерно 5 мин). После каждой операции образцы промывают холодной дистиллированной водой. Затем на них наносят покрытие по следующей схеме: 1) химическое меднение 20—30 мин; 2) промывка холодной водой; 3) электроосаждение меди на толщину 15—20 мкм (время осаждения рассчитать, принимая выход по току равным 100 %); 4) промывка холодной, а затем горячей водой; 5) сушка. Готовят параллельно 2—3 образца.

Опыт 2. Нанести химическое и электрохимическое покрытия на АБС-пластмассу, предварительно обрабатывая образцы в совмещенном активаторе (см. табл. 15.1, раствор № 6), продолжительность обработки — 5 мин.

Остальные операции не изменяются и выполняются в той же последовательности, что и в опыте 1. Готовят параллельно 2—3 образца.

Опыт 3. Определить прочность сцепления медного покрытия с пластмассой.

На металлизированной плоской поверхности с помощью острого скальпеля по линейке делают два глубоких надреза длиной 10 мм на расстоянии 3 мм друг от друга. Затем устанавливают образец в горизонтальном положении в штативе и прикрепляют к металлической полоске посредством пайки или зажима маленькое полиэтиленовое ведро или другую емкость, в которую насыпают мелкий песок до тех пор, пока металличе-

Таблица 15.3

**Экспериментальные данные по прочности сцепления
металлического покрытия с АБС-пластмассой (ширина полоски 3 мм)**

Номер образца	Способ активации поверхности	Масса груза, г	Прочность сцепления, Н

ская полоска не начнет отрываться. По массе груза рассчитывают усилие отрыва, приходящегося на 3 мм ширины полоски. Результаты опытов приводят в табл. 15.3.

В а р и а н т II. Электрохимическое никелирование АБС-пластмассы с использованием ТПС сульфидов металлов (минуя стадию химического осаждения металла)

Опыт 1. Нанести никелевое покрытие электрохимическим путем на АБС-пластмассу, предварительно сформировав на ней ТПС сульфидов цинка и меди.

Образцы АБС-пластмассы, обезжиренные в растворах обычного состава (см. приложение II, табл. 1), подвергают травлению (см. табл. 15.1, раствор № 1), а затем обработке в совмещенном растворе (раствор № 7) и после промывки в воде — обработке в растворе № 8. Каждую операцию проводят в течение 5 мин при комнатной температуре. Обработку повторяют 2—3 раза (кратность обработки n). В результате этого образуется ТПС сульфидов цинка и меди. Никелирование проводят в растворе № 4 (см. табл. 15.2).

Далее проверяют влияние кратности ($n = 1—5$) обработки на прочность сцепления никелевого покрытия с основой (опыт 3, вариант 1). Результаты опытов помещают в табл. 15.3, заменив графу «Способ активации поверхности» на графу «Кратность обработки».

Опыт 2. Нанести никелевое покрытие электролитическим путем на АБС-пластмассу, предварительно сформировав на ней ТПС сульфида меди.

Образцы АБС-пластмассы, обезжиренные и протравленные, как в опыте 1 варианта 2, обрабатывают в аммиачном растворе цинка (см. табл. 15.1, раствор № 9), затем, после промывки в воде — в растворе сульфидирующего агента (раствор № 8). Каждую операцию проводят в течение 5 мин при комнатной температуре. Обработку повторяют 2—4 раза (кратность обработки $n = 2—3$). В результате этих обработок на поверхности АБС-пластмассы формируется ТПС сульфида цинка. Затем обработкой образца в растворе сульфата меди (раствор № 10) при комнатной температуре в течение 5—10 мин замещают практически полностью сульфид цинка на сульфид меди.

Никелирование АБС-пластмассы через сульфид меди проводят в том же электролите (см. табл. 15.2, раствор № 4), что и в опыте 1 варианта 2, проверку влияния кратности обработки ($n = 1-5$) при формировании сульфида цинка на прочность сцепления никеля с основой,— как в опыте 3 варианта 1. Результаты опытов помещают в табл. 15.3, заменив графу «Способ активации поверхности» на графу «Кратность обработки».

РАБОТА 16. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Введение

Печатная плата представляет собой плоское изоляционное основание, на одной или обеих сторонах которого расположены токопроводящие полоски металла (проводники) в соответствии с заданной электрической схемой.

Печатные платы служат для монтажа на них электрорадиоэлементов (ЭРЭ) с помощью полуавтоматических или автоматических установок с последующей одновременной пайкой всех ЭРЭ. Отверстия на плате, в которые вставляются выводы ЭРЭ при монтаже, называют *монтажными*. Металлизированные отверстия, служащие для соединения проводников, расположенных на обеих сторонах платы, называют *переходными*, а зазоры между проводниками — *пробельными местами*.

Применение печатных плат позволяет обеспечить настройку аппаратуры и исключить возможность ошибок при ее монтаже, так как расположение проводников и монтажных отверстий одинаково на всех платах данной схемы. Использование печатных плат обуславливает возможность уменьшения габаритных размеров аппаратуры, улучшения условий отвода теплоты, снижения металлоемкости аппаратуры и обеспечивает другие конструктивно-технологические преимущества по сравнению с объемным монтажом.

Изготовление печатных плат осуществляют химическим (субтрактивным), электрохимическим (полуаддитивным) или комбинированным способами. В последнее время получили распространение новые способы изготовления — аддитивные.

Основные способы изготовления многослойных печатных плат представлены на рис. 16.1.

Исходным материалом при *химическом способе* служит фольгированный диэлектрик, т. е. изоляционный материал, на поверхность которого с одной или двух сторон наклеена медная фольга толщиной 35—50 мкм. На поверхность медной фольги вначале наносят защитный рисунок (рельеф), соответствующий заданной электрической схеме. Незащищенными остаются пробельные места. Защитный рисунок схемы выполняют стойкими к воздействию травильных растворов материалами (красками или фоторезистами).

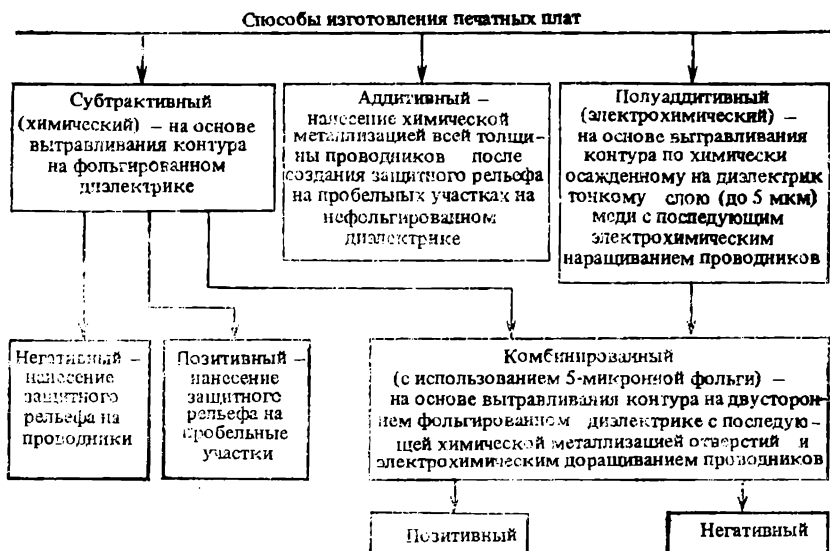


Рис. 16.1. Классификация способов изготовления печатных плат

Площадь поверхности медной фольги, свободной от защитного рисунка, вытравливается до основания диэлектрика. После удаления защитного рисунка на поверхности диэлектрика остаются токопроводящие полосы — проводники электрической схемы. Для соединения рисунков двусторонних плат применяют химико-гальваническую металлизацию отверстий.

При изготовлении печатных плат *электрохимическим способом* исходным материалом служит нефольгированный диэлектрик, на всю поверхность которого наносят слой меди (толщиной 5 мкм) путем химического восстановления. На медный слой наносят защитный рисунок (кислотостойкой краской) таким образом, чтобы рисунок на незащищенных участках меди соответствовал заданной электрической схеме. Для окончательного создания проводниковых элементов схемы на незащищенные участки меди (химической) наносят осадок меди электрохимически и поверх нее — покрытие сплавом олово — свинец. Затем кислотостойкая краска смывается растворителем, а слой химически восстановленной меди вытравливается. Как видно, в электрохимическом способе, в отличие от химического, проводящий рисунок печатной платы создается в результате осаждения металла, а не вытравливания.

Комбинированный способ представляет собой сочетание первых двух способов. Исходным материалом служит фольгированный с двух сторон диэлектрик (толщина фольги 5 мкм). Проводящий рисунок получают вытравливанием меди, а металлиза-

ция отверстий осуществляется посредством химического меднения с последующим электрохимическим наращиванием слоя меди. В зависимости от метода защиты проводящего рисунка при вытравливании меди комбинированный способ может осуществляться в двух вариантах: *негативном*, когда защитой от вытравливания служат краски или фоторезист, и *позитивном*, когда защитным слоем служит металлическое покрытие (металлорезист). Негативный способ легче осваивается из-за пониженных требований к стойкости фоторезиста и возможности травления любыми растворами (в том числе хлорным железом), позитивный — обеспечивает более высокую плотность монтажа и лучшие диэлектрические свойства плат, он позволяет также осуществлять автоматизацию отдельных операций, например гальванических. Наиболее перспективным является позитивный способ, структура которого аналогична полуаддитивному способу. Процесс обеспечивает получение зазора между проводниками и ширину проводников до 0,2 мм. Оба способа характеризуются значительной трудоемкостью, так как в технологических процессах имеется много ручных операций.

Комбинированный способ в настоящее время является основным в производстве двусторонних и многослойных печатных плат для аппаратуры самого различного назначения.

Аддитивный способ заключается в создании проводящего рисунка посредством металлизации достаточно толстым слоем химической меди (25—35 мкм), что позволяет исключить применение гальванических операций и операции травления. Исходным материалом при этом служит нефольгированный диэлектрик. Исключение вышеуказанных операций позволяет существенно уменьшить ширину проводников и зазоры между ними, что, в свою очередь, обеспечивает возможность увеличения плотности монтажа на платах. Кроме того, как показал опыт, применение этого метода на ряде фирм США способствует снижению стоимости плат на 15—20 %, а также расходов химикатов, сокращению производственных площадей и состава оборудования. До 10 % плат, производимых в Европе и США, изготавливаются по аддитивному методу. Этот способ требует применения стабильных в работе скоростных растворов химического меднения.

Цель работы — ознакомление с процессом изготовления и испытания основных параметров печатных плат.

Методика проведения работы

Активаторы, растворы химического и электрохимического меднения и осаждения сплава ПОС-60, необходимые при изготовлении печатных плат, приведены в работах 14, 15 и 8.

Заготовки плат (2 штуки) из фольгированного стеклотекстолита размером 80 × 40 мм с просверленными отверстиями обезжиривают в щелочном растворе (см. приложение II, табл. 1).

После тщательной промывки в теплой и холодной воде образцы обрабатывают в растворах сенсибилизирования (см. табл. 15.1, раствор № 2) и после промывки в воде — в растворе активирования (табл. 15.1, раствор № 4).

Палладий в рекомендованном растворе находится в виде прочного комплексного соединения, поэтому контактно на медной фольге не выделяется. После промывки водой заготовки переносят в раствор для химического меднения (см. табл. 15.2, раствор № 1). В процессе меднения образцы, закрепленные на проволочках, периодически покачивают. По окончании меднения (15—20 мин) образцы промывают и переносят в ванну гальванического меднения (табл. 15.2, раствор № 2) для нанесения слоя меди толщиной 3—5 мкм («затяжка» меди в отверстиях). Затем на промытую и высушенную поверхность наносят защитный рисунок через сетчатый трафарет. Для этого образец устанавливают на фиксирующие шпильки трафаретной рамки и накладывают сетчатый трафарет: при этом отверстия на заготовке платы должны точно совпадать с площадками на трафарете, защищающими отверстия от попадания в них краски. Защитный рисунок на заготовке получают путем продавливания через сетчатый трафарет с помощью резинового шпателя (ракеля) гальваностойкой краски для трафаретной печати марки СТ-3-13. Затем краску просушивают при 80—90 °С в течение 1,0—1,5 ч.

Для получения защитного рисунка на другой стороне заготовки операцию повторяют. Защитный слой краски не должен закрывать отверстия и проводники. Если отпечаток получается нечетким или смазанным, краску удаляют (*под тягой!*) ватным тампоном, смоченным растворителем (ацетон, хлорированные углеводороды), а затем операцию повторяют. После нанесения защитной краски следует обезжиривание в растворе (см. приложение II, табл. I), промывка в горячей и холодной воде и гальваническое осаждение меди толщиной 25—30 мкм (см. табл. 15.2, раствор № 3) и сплава ПОС толщиной 15—20 мкм (см. табл. 8.2, раствор № 4).

Хорошо промытые платы высушивают при 100—120 °С в течение 30—60 мин. Защитный слой краски удаляют, протирая поверхность ватным тампоном или поролоновой губкой, смоченными растворителями (ацетон, хлорированные углеводороды), *под тягой*. После этого с пробельных мест вытравливают медь в травильном растворе состава: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 300 г/дм³; H_2SO_4 (пл. 1,84 г/см³) — 6 см³/дм³. Операцию ведут, покачивая кювету и периодически переворачивая плату до полного растворения меди. После тщательной промывки в проточной воде и сушки в термостате при 100—120 °С в течение 45—60 мин определяют следующие основные параметры печатных плат:

1. *Геометрические параметры.* С помощью микроскопа с отсчетной шкалой в трех-четыре-х местах на каждой плате

Таблица 16.1

Результаты испытания печатных плат

Номер образца	Ширина проводника, мм	Зазор между проводниками, мм	Масса груза, г *	Прочность сцепления, Н *	Токонесущая способность, А	Сопротивление изоляции, Ом

* Ширина полоски — 3 мм.

измеряют ширину проводников и зазоры между ними, которые не должны отклоняться более чем на 0,1 мм от соответствующих размеров на негативе.

2. *Сопротивление изоляции.* С помощью омметра измеряют сопротивление изоляции между проводниками, для чего накопечники шупа плотно прижимают к проводникам на плате. Сопротивление изоляции должно быть не менее 10^3 МОм.

3. *Сцепление проводников с основой.* Определяют, как в опыте 3 (работа 15, вариант 1).

4. *Токонесущая способность проводника.* Двумя контактными зажимами испытуемый участок платы присоединяют к источнику постоянного тока и пропускают ток в 8 А в течение 30 с. После охлаждения платы (3—5 мин) увеличивают ток до 10 А и далее с такими же интервалами подачи тока и охлаждения пропускают ток в 12, 16, 18 и 20 А и т. д. Отмечают значение тока, при котором произойдет «выгорание» металла на любом участке цепи и цепь разомкнется. Токонесущая способность зависит от сечения проводника, и для проводника шириной 1,0 мм должна быть не менее 10 А. Опытные данные помещают в табл. 16.1.

Работа рассчитана на 2 занятия.

РАБОТА 17. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АЛЮМИНИРОВАНИЕ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Введение

Электроосаждение алюминия из неводных растворов является одним из перспективных направлений гальванотехники. Из органических электролитных растворов, электрохимические свойства которых определяются природой применяемого растворителя и составом раствора, могут быть получены практически все известные металлы. Наибольший интерес представляет осаждение металлов, которые не могут быть получены электролизом водных растворов. Если осаждение металла происходит при потенциалах более отрицательных, чем потенциал разряда ионов

гидроксония или молекул воды, то процесс его выделения сопровождается параллельной реакцией выделения водорода. По этой причине металлы, обладающие высокими (достаточно отрицательными) стандартными потенциалами, не могут быть выделены из водных растворов. Единственным электродным процессом является выделение водорода, обычно при этом происходит подщелачивание приэлектродного слоя и выпадение осадка гидроксидов металла либо осаждение оксида металла на поверхности катода.

Аналогичные процессы могут протекать в органических протонных растворителях, образующих в результате диссоциации ионы водорода. Поэтому в качестве растворителей желательно использовать органические апротонные растворители, которые не содержат подвижных атомов водорода. Апротонные органические растворители имеют чрезвычайно высокую электрохимическую устойчивость и не восстанавливаются до потенциалов $-3,0 \div -3,5$ В, а потенциал их анодного окисления близок к $1,0 \div 1,5$ В. Область электрохимической устойчивости определяется материалом электродов.

Одним из металлов, электрохимическое осаждение которого представляет интерес для современной техники, является алюминий. Стандартный потенциал алюминия ($-1,66$ В) значительно отрицательнее потенциала выделения водорода, поэтому металл не может быть выделен путем электролиза водных растворов, что препятствует использованию алюминия как гальванического покрытия.

Электроосаждение алюминия можно проводить из различных электролитов.

Этилбромидный электролит. Электролит готовят путем растворения бромида алюминия [до 40 % (мол.) AlBr_3] в этилбромиде. Добавка бромидов щелочных металлов (KBr , NaBr) позволяет получать светлые игольчатые осадки. Электролит может быть также приготовлен растворением алюминиевой фольги в этилбромиде с последующим добавлением бензола. При плотности тока около 200 А/м^2 напряжение на ванне с алюминиевыми анодами составляет 3 В, катодный выход по току — 60—70 %, анодный — 80 %. Возможно использование смешанного электролита состава AlCl_3 и AlBr_3 (1 : 1), растворенного в этилбромиде с добавкой бензола и ксилола. Электролит позволяет получить тонкие, хорошо сцепленные осадки. Существенным недостатком этилбромидных электролитов является необходимость тщательного обезвоживания солей и растворителя.

Анилиновые электролиты. Анилин и его производные (*N*-метиланилин, *N,N*-диметиланилин, *N,N*-диметил-*n*-толуидин) растворяют бромид алюминия и могут быть использованы для осаждения алюминия. При растворении бромид алюминия в *N,N*-диметиланилине образуются комплексы с растворителем

состава: $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Безводный раствор AlBr_3 [55 % (мол.)] в N,N-диметиланилине позволяет получить гладкие, блестящие и пластичные осадки при наложении переменного тока промышленной частоты в соотношении к постоянному 2—3. Катодный выход по току до 95 %.

Электролиты на основе четвертичных солей аммония. Предложено несколько составов электролитов, содержащих бромид алюминия, растворенный в бромиде тетраэтиламмония, хлорид алюминия — в хлориде тетраэтиламмония, хлорид алюминия — в бромиде этилпиридиния (EtPyBr). На основе хлорида алюминия, растворенного в бромиде этилпиридиния, рекомендован состав электролита, позволяющий работать при комнатной температуре (% по массе): 1 моль EtPyBr + 2 моль AlCl_3 — 32; толуол — 67; метил-трет-бутиловый эфир — 1.

Плотность тока 120—220 А/м², $t = 30^\circ\text{C}$, перемешивание электролита струей азота, толщина осадка — до 1 мм. Электролит подвержен разложению при высоких плотностях тока. Возможна замена бромида этилпиридиния на солянокислый гуанидин.

Комплексные алюмоорганические электролиты. При взаимодействии триэтилалюминия с фторидом натрия образуется соединение $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, плавящееся при 72°C и проводящее электрический ток. Электролизом из расплава при 100°C и низких плотностях тока (70 А/м²) на катоде осаждают алюминий. В расплаве желателен избыток триэтилалюминия, что препятствует распаду комплекса. Выход по току 98—100 %, толщина осадка до 0,5 мм. Качество осадков может быть улучшено путем добавления дибутилового эфира.

Другим типом комплексных электролитов являются растворы галогенидов алюминия и алюмоорганических соединений в ароматических углеводородах. Например, к 100 см³ 10 %-го раствора алюминийтриэтилэфирата в ксилоле добавляют в токе азота 80 г порошка AlCl_3 , смесь кипятят и отделяют слой тяжелой темно-коричневой жидкости, которую подвергают электролизу. При плотности тока 120—130 А/м² на медном катоде осаждают блестящие, плотно сцепленные осадки алюминия. Катодный выход по току 65 %. Аналогичным способом может быть получен электролит из хлорида алюминия, трифенилалюминия и ксилола.

Эфирно-гидридные электролиты. Электролит готовят следующим образом: 1 моль гидрида лития или 0,4 моль литийалюминийгидрида растворяют в 3 М растворе хлорида алюминия в безводном диэтиловом эфире. При плотности тока 500 А/м² и комнатной температуре могут быть получены плотные осадки толщиной до 0,5 мм, при добавке метилбората толщина может быть доведена до 2 мм. Катодный и анодный выходы по току близки к 100 %.

Предложены электролиты, содержащие AlCl_3 или AlBr_3 и LiAlH_4 в соотношении 3:1 в растворе тетрагидрофурана или в смеси тетрагидрофурана с бензолом, толуолом, этилфенолом, о-дихлорбензолом, позволяющие осаждать алюминий с выходом по току близким к 100 %.

Алкилбензолные электролиты. Электролиты этой группы представляют собой растворы галогенидов алюминия в ароматических углеводородах. Обычно приготовление электролита заключается в растворении, например, бромиды алюминия в ксилоле. При растворении образуются два слоя: нижний — темно-коричневая маслянистая жидкость состава $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_8\text{H}_{10}$ (комплекс Густавсона), верхний — почти чистый ксилол. Алюминий получают электролизом нижнего слоя при плотности тока до 200 А/м^2 . Выход по току зависит от плотности тока и продолжительности электролиза.

В целях улучшения структуры покрытий и повышения выхода по току рекомендуется введение в электролит добавок: тиомочевины, нафталина, α - и β -нафтола, антрацена, салициловой кислоты, фурфурола, парафина, иодида тетраэтиламмония и др. Для приготовления электролита могут быть использованы смеси ароматических углеводородов: этилбензол с ксилолом или толуолом с основным компонентом AlBr_3 (50 %-й раствор).

В связи с тем, что катодный выход по току в алкилбензолных электролитах составляет 50—80 %, а анодный — близок к 100 %, в электролите происходит накопление ионов алюминия. Избыточный алюминий связывают ионами брома, которые вводят в раствор, пропуская газообразный HBr . Попадание воды в электролит вызывает гидролиз бромида алюминия, однако ее незначительное содержание (равновесная влага) улучшает работу электролита.

В литературе имеются сведения о получении алюминия из формамидного и аминоэфирного электролитов (раствор хлорида алюминия в смеси бутиламина с диэтиловым эфиром). Результаты по осаждению алюминия из этих растворов противоречивы.

Практически все электролиты, за исключением алкилбензолных, должны работать в условиях максимальной осушки. Все растворы являются недостаточно устойчивыми при электролизе, поэтому продолжительность работы раствора накладывает существенные ограничения на использование процесса в промышленном масштабе. Наилучшие результаты получены при осаждении алюминия из комплексных алюмоорганических, эфирно-гидридных и алкилбензолных электролитов. Алкилбензолные электролиты могут работать в равновесии с атмосферной влагой.

Цель работы — ознакомление с процессом алюминирования в стационарном электролизере и технологией процесса осаждения металлов из неводных электролитов; изучение влияния

плотности тока на катодный и анодный выходы по току, качество и структуру осадков алюминия.

Методика проведения работы

Электроосаждение алюминия проводят из электролита, содержащего 500—600 г/дм³ безводного бромида алюминия в ксилоле, который готовят следующим образом.

Бромид алюминия (безводный), поставляемый в ампулах, помещают в предварительно взвешенный бюкс объемом 100 см³ (*под тягой или в сухом боксе!*). Закрытый бюкс взвешивают и определяют массу $AlBr_3$, необходимую для приготовления 50—70 см³ электролита. К известному количеству $AlBr_3$ добавляют небольшое количество ксилола марки «ч» (смесь трех изомеров) и при перемешивании магнитной мешалкой растворяют $AlBr_3$ в закрытом бюксе. После растворения осадка доводят объем электролита до требуемого объема ксилолом. Эти работы должны выполняться возможно быстрее и под тягой, так как в присутствии атмосферной влаги $AlBr_3$ гидролизует.

Приготовленный электролит заливают в электролизер и перемешивают магнитной мешалкой в течение всего опыта. Пришлифованную крышку электролизера необходимо все время держать закрытой, а при извлечении электродов шлифы закрывать пробками. Работу с приготовленным электролитом можно проводить на лабораторном столе. Если электролит расслаивается и расслоение невозможно ликвидировать, то раствор разделяют в делительной воронке. При работе допустимо незначительное расслоение электролита с толщиной верхнего слоя 2—3 мм. Нижний слой, из которого выделяется алюминий, представляет маслянистую красно-коричневую жидкость. Свежеприготовленный электролит может иметь низкое значение электропроводности и низкий выход по току алюминия. Поэтому перед проведением опытов необходима проработка электролитов постоянным током для достижения оптимальных значений электропроводности и ВТ.

При измерениях ВТ алюминия необходимо также учитывать, что при длительном электролизе и высоких значениях плотностей тока катодные осадки могут обрастать дендритами и усами, которые, осыпаясь, будут снижать истинное значение ВТ алюминия.

Осаждение проводят на медную фольгу, которую предварительно обезжиривают венской известью, промывают водой, подвергают травлению в смеси равных объемов концентрированных азотной, фосфорной и уксусной кислот с 0,5 %-й HCl , обеспечивающему получение блестящей поверхности. Затем промывают водой и сушат на воздухе, предварительно обработав ацетоном. После электролиза для удаления электролита осадок промывают ацетоном, а затем водой.

При работе с органическими электролитами необходимо помнить следующее:

опыты желательно выполнять в сухом боксе, а за неимением его обязательно под тягой;

необходимо избегать контакта бромида алюминия с водой; при попадании ксилола или электролита на кожу промыть ее большим объемом воды с мылом;

готовить электролит и вести процесс электролиза следует в сосудах с закрытыми пришлифованными крышками.

Опыт 1. Исследовать зависимость катодного выхода по току и напряжения на электролизере от плотности тока на медном электроде.

Осаждение ведут на катоде площадью 2—4 см² в интервале плотностей тока 50—600 А/м², аноды — из алюминия. При отсутствии гальваностата в цепь включают кулонометр, а параллельно электролизеру — вольтметр. Регистрируют зависимость напряжения на электролизере от времени. После осаждения металла при заданных плотностях тока рассчитывают выход по току и толщину покрытия. Дают сравнительную характеристику качества осадков.

Опыт 2. Изучить зависимость анодного выхода по току и напряжения на электролизере от плотности тока.

В качестве рабочего центрального электрода используют алюминиевую пластинку. Определяют анодный выход по току при плотностях тока от 50 до 600 А/м² и регистрируют напряжение на электролизере. Определяют качество осадка на вспомогательных медных катодах.

Опыт 3. Изучить влияние продолжительности работы электролита на выход по току и напряжение на электролизере.

В электролизер помещают катод возможно большей поверхности, регистрируя напряжение при постоянной плотности тока 500—600 А/м². Периодически катод вынимают, определяют выход по току и качество осадка алюминия.

Опыт 4. Исследовать влияние добавки парафина на катодный и анодный выходы по току, напряжение на электролизере и качество осадка.

Опыт проводят аналогично опытам 1—3. Парафин растворяют в небольшом количестве ксилола и вводят в электролит в концентрации 5 г/дм³. Работу выполняют при одной концентрации добавки и различных плотностях тока.

Опыт 5. Исследовать влияние концентрации парафина на катодный и анодный выходы по току, напряжение на электролизере, качество осадка.

Работу выполняют аналогично опытам 1—4. В электролит вводят раствор парафина в ксилоле, изменяя его концентрацию от 1 до 10 г/дм³. Опыт проводят при постоянной плотности тока 200 А/м².

Глава 2

ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

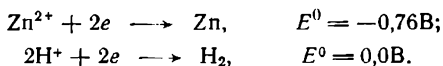
РАБОТА 18. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА

Введение

Цинк высокой степени чистоты получают методом электроэкстракции из сульфидных полиметаллических руд. Руду предварительно флотируют, а затем полученный цинковый концентрат подвергают окислительному обжигу. Получающийся оксид цинка обрабатывают отработанным кислым электролитом, содержащим 120—160 г/дм³ серной кислоты.

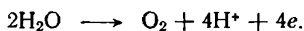
Кислота, взаимодействуя с оксидом цинка по реакции $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, переводит цинк, а также содержащиеся в оксиде примеси, в раствор. Процесс ведут с таким расчетом, чтобы раствор становился почти нейтральным. Затем раствор подвергают очистке от примесей и подают в электролизеры. Очищенный электролит обычно имеет состав: 120—170 г/дм³ Zn и до 5 г/дм³ H₂SO₄.

При электролизе раствора сульфата цинка на катоде происходит выделение цинка и водорода по реакциям:



В соответствии с равновесными потенциалами реакций восстановления ионов цинка и водорода на катоде можно было бы ожидать выделение только водорода. Однако вследствие большого перенапряжения выделения водорода на цинке цинк на катоде выделяется с выходом по току порядка 80—90 %.

На свинцовом аноде, легированном 1 % серебра, происходит образование кислорода по реакции:



При этом в электролите образуется серная кислота. Постоянство кислотности электролита достигается непрерывным его протоком через электролизер с заданной скоростью.

Важнейшими показателями процесса электрохимического получения цинка являются степень чистоты металла и удельный расход электроэнергии. Ионы металлов, потенциалы которых более электроположительны, чем потенциал цинка, разряжаются на катоде и этим не только понижают чистоту получаемого металла, но и снижают выход по току цинка. Это связано с тем,

что на некоторых металлах перенапряжение выделения водорода меньше, чем на цинке.

Присутствие в электролите значительных количеств ионов металлов с более электроотрицательным потенциалом, чем цинк, не приводит к загрязнению металла, но несколько снижает электропроводимость электролита. Поэтому для получения цинка заданной чистоты и проведения электролиза с высокими технологическими показателями для всех примесей установлены предельно допустимые концентрации. Удельный расход электрической энергии $W_{уд}$ (кВт·ч/т) определяется составом электролита (кислотностью и концентрацией цинка) и условиями электролиза. Его рассчитывают по формуле:

$$W_{уд} = 1000U/(gBT). \quad (18.1)$$

Здесь U — напряжение на электролизере, В; g — электрохимический эквивалент, г/(А·ч); BT — выход по току цинка, доли единицы.

Из формулы (18.1) видно, что $W_{уд}$ тем ниже, чем меньше напряжение U и выше выход по току BT . Покажем, что эти две характеристики процесса довольно сложным образом связаны с условиями электролиза.

По определению

$$BT = i_1 / \sum_{j=1}^n i_j. \quad (18.2)$$

Здесь i_1 — ток выделения цинка; i_j — токи выделения водорода ($j = 2$) и разряда примесей ($j \geq 3$).

Обычно $i_2 \gg \sum_{j=3}^n i_j$, так что формулу (18.2) для упрощения анализа можно преобразовать:

$$BT = i_1/(i_1 + i_2). \quad (18.3)$$

Парциальные токи разряда ионов цинка и водорода описываются уравнениями теории замедленного разряда:

$$i_1 = k_1 [Zn^{2+}] \exp [-\alpha_1^* FE/(RT)], \quad (18.4)$$

$$i_2 = k_2 [H^+] \exp [-\alpha_2^* FE/(RT)]. \quad (18.5)$$

Здесь k_1 и k_2 — константы ($k_1 > k_2$); $[H^+]$ и $[Zn^{2+}]$ — концентрации ионов водорода и цинка; α_1^* и α_2^* — кажущиеся коэффициенты переноса, равные 0,5; E — потенциал катода.

Из уравнений (18.3) — (18.5) следует, что выход по току должен увеличиваться при повышении концентрации цинка и уменьшении кислотности. Однако уменьшение кислотности приведет к возрастанию омических потерь в растворе, что увеличит напряжение на электролизере. Повышение концентрации цинка, с другой стороны, увеличит парциальный ток его выделения,

но одновременно увеличится общий ток, что также приведет к возрастанию омических потерь. Отсюда следует, что оптимизация удельного расхода электроэнергии может быть проведена только экспериментально, причем она будет зависеть в том числе и от выбранной конструкции электролизера.

Оптимизацию разумно проводить, используя методы планирования эксперимента.

При проведении экспериментальных исследований широкое применение находят *факторные* — полные и дробные — *эксперименты*.

Введем несколько определений.

Оптимизируемую величину называют *функцией отклика*. Математически задача оптимизации — отыскание экстремума функции отклика. Будем называть задаваемые величины — *факторами*, их значения — *уровнями фактора*.

Очевидно, задача всегда может быть решена методом прямого поиска, т. е. построением функции отклика по точкам, соответствующим более или менее полному перебору разных уровней всех факторов.

Эксперимент, в котором уровни каждого фактора комбинируются со всеми уровнями других факторов, называют *полным факторным экспериментом* (ПФЭ). Число опытов в ПФЭ можно определить произведением $r_1 r_2 r_3 \dots r_k$, где k — число факторов, r_i — число уровней каждого фактора. Если все r_i одинаковы ($r_i = r$), то ПФЭ называют *симметричным*, а записывают его в виде r^k .

Нетрудно понять (представив себе одно- или двухфакторный эксперимент), что для характеристики функции с экстремумом необходимо располагать ее значениями хотя бы от трех уровней каждого фактора, т. е. $r_i \geq 3$.

Таким образом, для трех факторов число опытов будет не менее 27, увеличение числа факторов и их уровней стремительно увеличивает число опытов. Этот путь не может быть признан наилучшим.

Один из возможных приемов рационализации заключается в спуске (или подъеме) по поверхности отклика в направлении антиградиента (градиента) — *метод наискорейшего спуска (подъема) Бокса — Уилсона*. Для этого исследуют выбранную область функции отклика, оценивают градиент в некоторой точке внутри этой области, а затем двигаются против или по градиенту. Спускаясь (поднимаясь), находят точку минимума (максимума), и в ней повторяют процедуру. Если найденная точка — стационарная (т. е. градиент в ней равен 0), поиск заканчивают. Стратегия поиска проиллюстрирована на рис. 18.1 для случая двух факторов: сначала проводят четыре опыта в точках (x_1^-, x_2^-) , (x_1^-, x_2^+) , (x_1^+, x_2^-) , (x_1^+, x_2^+) , на основании которых вычисляют градиент (рис. 18.1, а), а затем в направлении

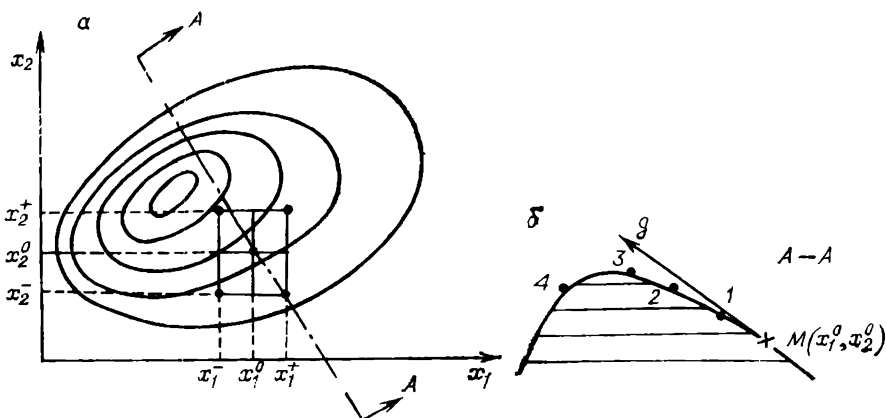


Рис. 18.1. Поиск экстремума методом крутого восхождения:

a — проекция функции отклика на область изменения факторов x_1, x_2 ; *b* — сечение поверхности отклика по линии градиента g . Цифры — номера шагов

градиента g делают четыре шага (рис. 18.1, б, сечение по градиенту) из точки (x_1^0, x_2^0) .

Для оценки градиента обычно достаточно провести факторный эксперимент, считая, что функция отклика в исследуемой точке аппроксимируется линейным уравнением:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i.$$

Факторный эксперимент в этом случае является *дробным* (ДФЭ). Здесь проводят опыты не для всех комбинаций двух уровней факторов. Принципы построения дробных реплик описаны в специальной литературе. Для трех факторов можно построить план 2^{3-1} (четыре опыта). Связано это с тем, что число необходимых опытов зависит от числа параметров (коэффициентов) уравнения, аппроксимирующего функцию отклика. Так, если фактор (x) — один, а функция отклика линейная

$$y = \beta_0 + \beta_1 x$$

или показательная

$$y = \beta_0 \exp(\beta_1 x),$$

то минимальное число экспериментов — три. Для параболической функции

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2$$

или более сложной, например

$$y = \beta_0 + \beta_1 \lg x + \beta_2 \cos(1 + x),$$

должно быть проведено четыре опыта. В общем случае, независимо от вида функции отклика (полином, показательная,

логарифмическая и т. д.), следует проводить хотя бы на один опыт больше, чем число определяемых параметров β_i . Очевидно, увеличение числа опытов, с одной стороны, повышает надежность результата, с другой, — удорожает исследование.

В предполагаемой лабораторной работе схема поиска такая: в заданной преподавателем области варьирования плотности тока, концентраций кислоты и соли цинка * оценивают градиент, для чего требуется четыре измерения (ДФЭ 2^{3-1}), а затем в направлении антиградиента (здесь оптимизация есть минимизация) делают еще четыре шага. По окончании курса лабораторных работ по экспериментальным точкам движения вдоль антиградиента для отдельных работ строят гиперповерхность:

$$W = W(i[\text{H}_2\text{SO}_4], [\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}])$$

(где i — плотность тока; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ — концентрации кислоты и соли), для которой и рассчитывают координаты минимума:

$$i_0 (\text{А/м}^2), [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 (\text{г/дм}^3), [\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]_0 (\text{г/дм}^3).$$

Все расчеты производит ЭВМ **.

Цель работы — оптимизация условий электролиза (плотность тока, концентрация сульфата цинка и серной кислоты) по минимуму удельного расхода электроэнергии.

Методика проведения работы

В качестве электролизеров применяют четыре последовательно соединенных стеклянных сосуда с гидрозатвором (для улавливания брызг H_2SO_4). Могут быть использованы также открытые сосуды; в этом случае они должны находиться *под тягой*. В каждом электролизере расположены алюминиевый катод и свинцовый анод. Размер каждого катода определяется плотностью тока. Подготовку катодов проводят по методике, изложенной в *приложении II*.

Опыты проводят в растворах, в которых может содержаться 10—120 г/дм³ H_2SO_4 , 10—100 г/дм³ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, плотность тока i изменяется в интервале 100—600 А/м². Внутри этих интервалов преподаватель задает верхний и нижний уровни факторов. Комбинации уровней соответствуют одному из вариантов А—Г в табл. 18.1, где символом «+» обозначен верхний, символом «—» — нижний уровни, а x_1 , x_2 , x_3 — соответственно i , А/м²; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, г/дм³; $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, г/дм³.

Табл. 18.1 называют *матрицей плана*. Очевидно, существуют и другие матрицы плана 2^{3-1} .

Электролиз ведут при комнатной температуре и перемешивании раствора магнитной мешалкой в течение 1,5—2,0 ч. На

* Каждая лабораторная работа имеет свое индивидуальное задание.

** Предполагается наличие в лабораторном практикуме микроЭВМ.

Таблица 18.1

Матрицы плана

Номер электролизера	А			Б			В			Г		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
1	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+
2	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-
3	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-
4	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+

протяжении опыта 5—7 раз через равные промежутки времени измеряют напряжение U на каждом электролизере. По окончании опыта определяют изменение массы m каждого катода и рассчитывают удельный расход электроэнергии по формуле:

$$W = \bar{U} \tau / m,$$

используя среднее значение напряжения для каждого электролизера:

$$\bar{U} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n U_j, \quad n = 5 \dots 7.$$

Таким образом получают табл. 18.2 данных опыта.

С этими результатами обращаются к ЭВМ, которая определяет градиент и рассчитывает комбинации уровней факторов для проведения наискорейшего спуска. Методика опыта повторяет предыдущую, разница лишь в уровнях факторов. Результатом опытов является таблица того же вида (табл. 18.2).

За оптимальные параметры электролиза принимают те, которые соответствуют наименьшему из четырех значений удельного расхода энергии.

Таблица 18.2

Результаты опытов

Номер опыта	x ₁	x ₂	x ₃	Масса катода, г			Напряжение (В) на электролизера для 5-7 замеров					W, Дж/кг
				до опыта	после опыта	привес	1	2	3		среднее	
1												
2												
3												
4												

Более точно расчет производят по результатам нескольких лабораторных работ. Для этого ЭВМ рассчитывает параметры аппроксимирующей кривой:

$$W = a_{00} + a_{01}x_1 + a_{02}x_2 + a_{03}x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \\ + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2, \quad (18.6)$$

для чего необходимо иметь результаты не менее одиннадцати опытов, т. е. трех лабораторных работ.

Взяв частные производные функции (18.6) по x_i , получим систему из трех линейных уравнений вида:

$$\frac{\partial W}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3,$$

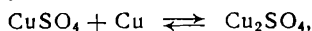
решив которую (с помощью ЭВМ), определим искомые параметры электролиза.

РАБОТА 19. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

Введение

Медь, получаемая из сульфидных руд пирометаллургическим способом, содержит около 1 % примесей — таких, как никель, сурьма, свинец, теллур, селен, висмут, мышьяк, сера, золото, серебро, а в ряде случаев и металлы платиновой группы. Наличие в меди даже небольших количеств примесей сильно понижает ее физические свойства (например, электрическую проводимость, пластичность и др.). Для получения меди высокой чистоты из пирометаллургической меди и попутного извлечения из нее благородных металлов в продукт, удобный для дальнейшей переработки, ее подвергают электрохимическому рафинированию. В настоящее время около 90 % всей добываемой меди обрабатывают таким образом.

В сульфатных растворах, которые используют в качестве электролита, медь присутствует в основном в виде двухвалентных ионов. Поэтому на границе раздела медь — раствор должна протекать электрохимическая реакция $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$, стандартный потенциал которой равен 0,34 В. Однако между металлом и раствором устанавливается и равновесие:



в результате которого в растворе образуются одновалентные ионы меди. Это приводит к тому, что на медном электроде могут протекать и электрохимические реакции



стандартные потенциалы которых соответственно равны 0,51 и 0,17 В. Для оценки возможного протекания той или иной реак-

ции в условиях промышленного электролиза необходимо сравнить значения равновесных потенциалов. Для расчета последних определим равновесную концентрацию одновалентных ионов меди, учитывая, что концентрация двухвалентных ионов меди в промышленном электролите равна примерно 1 моль/дм³, а концентрация H₂SO₄ — около 2 моль/дм³. Константы равновесия реакции образования одновалентных ионов меди при 25 и 55 °С соответственно равны 1,5 · 10⁻⁶ и 0,25 · 10⁻⁴. Тогда по расчету концентрация Cu(I) равна 1,23 · 10⁻³ моль/дм³ при 25 °С и 5,0 · 10⁻³ моль/дм³ при 55 °С.

Равновесные потенциалы указанных реакций при 55 °С равны:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + 0,029 \lg (0,12 \cdot 1) = 0,310 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,51 + 0,059 \lg (5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12) = 0,320 \text{ В}.$$

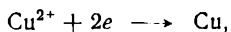
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17 + 0,059 \lg [0,12 \cdot 1 / (5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12)] = 0,310 \text{ В}.$$

При расчете использованы коэффициенты активности для серной кислоты, так как концентрация последней значительно больше концентрации сульфата меди, и учтены изотермические температурные коэффициенты стандартных потенциалов.

Таким образом, равновесные потенциалы всех трех реакций в этом растворе близки друг к другу и примерно равны стандартному потенциалу реакции $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$.

Так как равновесный потенциал водородного электрода в промышленном растворе близок к нулю, а равновесный потенциал кислородного электрода примерно равен 1,2 В, то, следовательно, при катодной и анодной поляризации медного электрода в промышленном электролите будут идти только реакции выделения меди и ее ионизации.

Ввиду того, что равновесная концентрация одновалентных ионов мала, на катоде будет в основном протекать реакция:

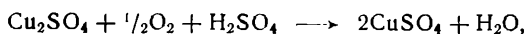


а на аноде:

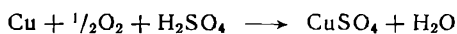


В результате в прианодном слое образуется избыток ионов одновалентной меди по сравнению с равновесным состоянием и концентрацией их в объеме. Поэтому ионы одновалентной меди частично могут диффундировать от поверхности анода. В некотором удалении от анода концентрация ионов одновалентной меди может оказаться выше равновесной, что приведет к смещению равновесия реакции диспропорционирования в сторону образования Cu и Cu²⁺, и вблизи анода будет образовываться медный порошок. Для предотвращения этого электролиз проводят с перемешиванием путем циркуляции электролита.

Присутствие растворенного в электролите кислорода вызывает окисление части одновалентной меди до двухвалентной по реакции:



а также окисление металлической меди



с образованием Cu^{2+} .

Возможность протекания рассмотренных выше реакций приводит к тому, что анодный выход по току оказывается выше 100 %, если считать, что протекает только реакция $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$, а катодный — несколько меньше. И только при плотностях тока более 200 А/м² и парциальном давлении кислорода, равном или менее $1 \cdot 10^{-6}$ ат (0,1 Па), катодный выход по току достигает 100 %. В результате длительного электролиза без замены или регенерации электролита происходит обогащение его медным купоросом и обеднение серной кислотой.

Чистота катодного осадка меди и основные экономические и технологические показатели процесса зависят главным образом от правильного выбора состава электролита и условий проведения электролиза (плотность тока, скорость циркуляции электролита).

Основным компонентом раствора является CuSO_4 . В связи с тем, что удельная электрическая проводимость 1 М раствора сульфата меди при 18°C равна 4,2 См/м, в электролит в качестве электропроводящей добавки вводят серную кислоту. Соотношение концентрации сульфата меди и серной кислоты в электролите во многом определяет основные показатели процесса: напряжение на ванне, удельный расход электроэнергии, чистоту катодного осадка. Повышение концентрации серной кислоты значительно снижает удельное сопротивление раствора, что приводит к уменьшению затрат электроэнергии и, следовательно, оказывает положительный эффект. Однако в то же время заметно падает растворимость сульфата меди, увеличивается возможность выделения на катоде примесей, присутствующих в электролите и, следовательно, понижается чистота катодного осадка, а также оптимальная плотность тока. Возможна также солевая пассивация анодов.

При растворении анодов, которые являются многокомпонентными сплавами, поведение металлов-примесей в зависимости от их электрохимической активности и химических свойств их соединений различно. Такие металлы, как цинк, железо, никель, кобальт, равновесные потенциалы которых намного отрицательнее равновесного потенциала меди, при условиях электролиза переходят в раствор, но не осаждаются на катоде. Накопление солей этих металлов в электролите, однако, при-

водит к снижению электрической проводимости раствора, и поэтому предельное содержание каждого из указанных металлов в электролите должно быть регламентировано. Предельно допустимая концентрация ионов этих металлов в электролите определяется технологическими параметрами, такими, как катодная плотность тока, скорость циркуляции электролита, а также состав анодов.

Мышьяк, сурьма и висмут, равновесные потенциалы которых в промышленном электролите близки к равновесному потенциалу меди, анодно окисляются, переходя в раствор, и в то же время разряжаются на катоде.

Золото и серебро, а также металлы платиновой группы, потенциалы которых более положительны, чем потенциал меди, почти полностью выпадают в шлам.

Для улучшения качества катодной меди, предотвращения роста дендритов в электролит вводят коллоидные поверхностно-активные вещества (столярный клей, желатин, тиокарбамид). На практике в зависимости от условий электролиза состав электролита колеблется в следующих пределах (г/дм³): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на медь) — 35—50; H_2SO_4 — 125—230; HCl — 0,01—0,04.

Допускается содержание примесей в электролите (г/дм³): Ni^{2+} — до 40; As^{3+} — до 1,0; Sb^{2+} — до 0,7; Fe^{2+} — до 3,0.

При использовании анодов с содержанием 99,5 % меди катодная плотность тока устанавливается в пределах 200—300 А/м².

Цель работы — изучить влияние состава электролита, катодной и анодной плотностей тока, а также способа перемешивания электролита на основные технологические параметры электролиза: напряжение на электролизере, качество катодной меди, выход по току и удельный расход электроэнергии.

Методика проведения работы

В качестве электролизеров используют емкости из стекла или винипласта вместимостью 0,2—0,5 дм³. В каждый помещают по два анода из меди и катодную основу: медную или титановую фольгу. Электроды электролизеров и медного кулонометра перед началом опыта подготавливают в соответствии с методикой, изложенной в *приложении II*. Электроды перед опытом и после его окончания взвешивают. Ток и напряжение на электролизере измеряют с точностью до 0,01 измеряемой величины. Электрическая схема приведена в *приложении I*. Кроме того, измеряют потенциалы электродов при рабочих плотностях тока и падение напряжения в электролите. Схема измерения приведена в *приложении I*. В качестве электрода сравнения используют ртутносulfатный электрод с концентрацией серной

Таблица 19.1

Составы электролитов

Номер электролита	Концентрация компонентов, г/дм ³		Номер электролита	Концентрация компонентов, г/дм ³	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄		CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄
1	150	50	5	175	100
2	150	100	6	175	150
3	150	150	7	175	200
4	150	200	8	175	250

кислоты, равной применяемой в рабочем электролите (значение потенциала используемого электрода указывает преподаватель). По количеству прореагировавшего на электродах вещества, пропущенного электричества и значению измеренного напряжения на ванне определяют катодный и анодный выход по току (из расчета разряда и образования двухвалентных ионов меди) и удельный расход электроэнергии (см. приложение IV). Измеряют электрическую проводимость используемых электролитов, применяя мостовую схему (Р-510), и затем рассчитывают падение напряжения в электролите. Опыты проводят с электролитами, номера которых указывает преподаватель. Составы приведены в табл. 19.1. Продолжительность электролиза во всех опытах не менее 2 ч.

Опыт 1. Изучить влияние концентрации серной кислоты и катодной плотности тока на технологические параметры: напряжение на электролизере, выход по току, удельный расход электроэнергии.

В схему последовательно включают шесть электролизеров и кулонометр. Опыты проводят при двух плотностях тока — 100 и 200 А/м² при применении электролитов №№ 1—4 или 150 и 250 А/м² при использовании электролитов №№ 5—8. В электролизеры согласно заданию заливают три различных по содержанию серной кислоты раствора и проводят электролиз при двух плотностях тока. Электролиз ведут при $55 \pm 1^\circ\text{C}$ без перемешивания или с протоком электролита. В процессе электролиза измеряют потенциалы катода E_k и анода E_a , падение напряжения в электролите и напряжение на ванне. Измеряют электрическую проводимость исходных растворов и растворов после электролиза, и определяют удельную электрическую проводимость. Затем рассчитывают падение напряжения в электролите, напряжение на ванне; полученные значения сравнивают с измеренными и определяют процент расхождения.

Опыт 2. Изучить влияние плотности тока на катодный и анодный выходы по току при различных способах перемешивания электролита.

Собирают схему, в которую последовательно включают шесть электролизеров и кулонометр. В электролизеры заливают электролит № 4, нагревают до 55°C и затем поддерживают температуру с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$. В первых трех электролизерах электролит перемешивают магнитной мешалкой или путем циркуляции электролита, а в остальных — сжатым воздухом. Устанавливают катодную и анодную плотности тока — 100, 200, 300 A/m^2 , используя электроды с различной площадью поверхности. Точное значение плотности тока определяют, исходя из значения тока на электролизере и рабочей поверхности электродов.

В этом опыте в качестве анодов используют тонкую медную фольгу, которую подготавливают так же, как и катоды.

В течение опыта измеряют потенциалы катода $E_{\text{к}}$ и анода $E_{\text{а}}$, падение напряжения в электролите, рассчитывают напряжение на ванне и сравнивают с измеренным. Определяют катодный и анодный выходы по току, удельный расход электроэнергии.

Опыт 3. Изучить влияние основной примеси в медном электролите — концентрации ионов никеля на технологические показатели электрохимического рафинирования меди: напряжение на электролизере, выход по току, удельный расход электроэнергии.

Собирают схему, в которую последовательно включают шесть электролизеров и кулонометр. В электролизеры заливают электролит № 4 или № 8: во 2-й и последующие добавляют соответственно 25, 50, 100, 125 и 150 $\text{г}/\text{дм}^3$ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и проводят электролиз при плотности тока 200 A/m^2 (электролит № 4) или 250 A/m^2 (электролит № 8). Температуру электролита поддерживают 55°C . В процессе электролиза измеряют потенциалы катода $E_{\text{к}}$ и анода $E_{\text{а}}$, падение напряжения в электролите, напряжение на электролизере. Измеряют проводимость

Т а б л и ц а 19.2

Результаты опытов

Номер электролита (опыты 1, 3); способ перемешивания (опыт 2)	Плотность тока, A/m^2	Масса меди, осажденной в кулонометре, г	Катод		Анод		Падение напряжения в электролите, В		Напряжение на электролизере, В		Удельный расход электроэнергии, $\text{Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$	Выход по току, %	
			масса осажде- нного металла, г	$E_{\text{к}}$, В	масса раство- рившегося ме- талла, г	$E_{\text{а}}$, В	измеренное	рассчитанное	измеренное	рассчитанное		катодный	анодный

исходных растворов и определяют их удельную электрическую проводимость. По полученным результатам рассчитывают падение напряжения в электролите, напряжение на электролизере и найденные значения сравнивают с измеренными. Определяют процент расхождения.

Опытные и расчетные данные записывают в табл. 19.2 и проводят анализ результатов.

РАБОТА 20. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ

Введение

Наиболее распространенным способом получения металла высокой чистоты из чернового никеля является электрохимическое рафинирование. В процессе рафинирования чернового никеля происходит также выделение в продукты, удобные для дальнейшей переработки, и других ценных компонентов, содержащихся в нем.

Металлические аноды обычно содержат около 90 % никеля, примеси железа, меди и кобальта и до 1 % серы, а также в небольших количествах так называемые микропримеси (цинк, свинец, сурьму, мышьяк и др.). Кроме того, в них присутствуют платиновые металлы, селен, теллур.

В качестве электролита для рафинирования наиболее широко используют смешанные сульфатно-хлоридные водные растворы, содержащие различные концентрации сульфатов и хлоридов никеля, а также буферные и электропроводящие добавки. Возможно использование хлоридных электролитов.

Для правильного управления процессом электрохимического рафинирования никеля, обеспечивающим требуемое качество, а также экономические показатели процесса, необходимо знать основные закономерности совместного разряда ионов, присутствующих в электролите.

Рассмотрим сначала закономерности, определяющие выход по току никеля. Общим для всех процессов совместного разряда является то, что основной и побочные процессы протекают при одном и том же значении потенциала катода. Известно, что скорость разряда ионов никеля и водорода на никеле при не очень высоких плотностях тока лимитируется электрохимическим актом, и, следовательно, скорости выделения водорода и никеля будут определяться следующими уравнениями:

$$i_{H^+} = k_1 a_{H^+} \exp \left[- \alpha_1^* FE / (RT) \right],$$

и

$$i_{Ni^{2+}} = k_2 a_{Ni^{2+}} \exp \left[- \alpha_2^* FE / (RT) \right].$$

Здесь a — активности ионов.

Принимая $\alpha_1^* = \alpha_2^* = 0,5$, можно записать следующее выражение для выхода по току:

$$BT_{\kappa} = \frac{k_2 a_{Ni^{2+}} \exp [-FE/(2RT)]}{k_1 a_{H^+} \exp [-FE/(RT)] + k'' a_{Ni^{2+}} \exp [FE/(2RT)]}.$$

Разделив числитель и знаменатель на $k_2 a_{Ni^{2+}} \exp [-FE/(2RT)]$, получаем:

$$BT_{\kappa} = \frac{1}{1 + [k_1 a_{H^+} / (k_2 a_{Ni^{2+}})] \exp [-FE/(2RT)]}.$$

Из этого уравнения следует, что выход по току никеля падает с ростом активности ионов водорода и растет с повышением активности ионов никеля в растворе, с увеличением температуры и смещением потенциала в отрицательную сторону.

Чем больше концентрация ионов никеля, тем выше допустимая плотность тока. Поэтому концентрацию никелевой соли поддерживают достаточно высокой. Кислотность электролита должна быть такой, чтобы не происходило образования коллоидной фазы — гидроксида или основной соли никеля. В связи с тем, что в прикатодном слое значение рН гидроксидообразования достигается раньше, чем в объеме электролита, рафинирование никеля в большинстве случаев проводят при рН 2,5—3,0, что приблизительно на две единицы рН ниже рН гидроксидообразования. Стандартные значения потенциалов меди, железа и кобальта — основных примесей в никелевых анодах, соответственно равны 0,34, —0,44, —0,28 В. Стандартный потенциал никеля —0,23 В, а разряд его ионов и ионизация атомов происходят с большой поляризацией.

Поэтому при анодном растворении черного никеля только платиноиды не растворяются — они переходят в шлам. Остальные же примеси при анодном растворении окисляются и переходят в раствор в виде ионов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}), а при катодном осаждении совместно с ионами никеля восстанавливаются до металлического состояния. Включение их в катодный осадок будет зависеть от соотношения скоростей разряда ионов основного металла и примесей. Для предотвращения включения этих примесей в катодный осадок при электролизе никеля каждый катод помещают в диафрагменную ячейку, представляющую собой каркас с натянутой на него фильтрующей тканью. В ячейку непрерывно с определенной скоростью поступает очищенный от примесей электролит, который через поры диафрагмы перетекает в анодное пространство.

Рассмотрим влияние скорости протекания электролита на концентрацию примесей в катодной ячейке.

Допустим, что катодит не загрязняется примесями из анодного пространства. Тогда зависимость концентрации примесей

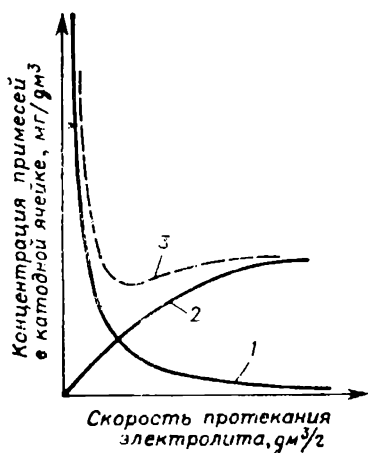


Рис. 20.1. Влияние скорости протекания электролита через катодную ячейку на концентрацию примесей:

1 — поступающий электролит не содержит примесей; 2 — катодит не загрязняется примесями из анодного пространства; 3 — примеси содержатся в поступающем электролите и в анодном пространстве

в ячейке от скорости протекания электролита схематически будет выражаться кривой 2 (рис. 20.1). Если же принять, что поступающий в ячейку электролит является абсолютно чистым и примеси проникают только из анодного пространства, тогда указанная зависимость характеризуется кривой 1. Для реаль-

ного случая, т. е. когда примеси содержатся как в поступающем электролите, так и в анодном пространстве, зависимость будет выражаться суммарной кривой 3. Эта кривая показывает, что имеется определенная скорость протекания электролита, соответствующая минимуму концентрации примеси в ячейке и, следовательно, минимальному загрязнению катода примесью.

В условиях электролиза, близких к практическим, оптимальная скорость протекания составляет примерно $70\text{--}80 \text{ см}^3/(\text{А} \cdot \text{ч})$.

Установлено, что при электрохимическом рафинировании никеля большинство металлов, присутствующих в поступающем в катодную ячейку электролите, из-за малых их концентраций разряжаются на предельном токе. Содержание $[A, \% (\text{ат.})]$ этих металлов в никеле при постоянной скорости протекания электролита определяется уравнением:

$$A_i = 100 K c_i^n / (B T_{\kappa} i_{\kappa}^p).$$

Здесь K — константа, зависящая от состава электролита и температуры; c_i — концентрация примеси в поступающем электролите, моль/дм³; i_{κ} — катодная плотность тока, А/м²; $p = 0,5\text{--}0,7$; $n \approx 1$.

Следовательно, при условии постоянства скорости поступающего в катодную ячейку электролита содержание примесей в металле, разряжающихся на предельном токе, прямо пропорционально концентрации последних в электролите катодной ячейки и падает с ростом катодной плотности тока.

Если же скорость выделения примеси и основного металла лимитируется стадией разряда, то зависимость степени загрязнения от концентрации примесей и плотности тока имеет более сложный вид. В этом случае нужно учитывать индивидуальные

электрохимические свойства обоих сортов разряжающихся ионов металлов.

Цель работы — экспериментальная проверка теоретических зависимостей содержания примесей в катодном никеле от концентрации их в поступающем электролите, плотности тока и температуры. По экспериментальным результатам необходимо рассчитать выход по току никеля и удельный расход электроэнергии.

Методика проведения работы

В качестве лабораторных электролизеров применяют сосуды из стекла или винипласта, вместимостью 0,2—0,5 дм³. В каждом электролизере (рис. 20.2) находятся по два анода 1 из никеля марки Н-1 и титановый катод 2, помещенный в диафрагму из поливинилхлориновой ткани. Электролиз проводят с протоком электролита, контролируя заданную скорость протекания последнего в процессе электролиза по количеству вытекающего из анодного пространства электролита. Уровень раствора в анодном пространстве поддерживают с помощью специального устройства.

Схема установки приведена в *приложении I*. Подготовку катодов электролизеров и медного кулонометра ведут по методике, описанной в *приложении II*.

В электрохимически осажденном никеле, точную массу которого находят взвешиванием, аналитически определяют содержание примеси, и полученные результаты обрабатывают в соответствии с уравнением, определяющим степень загрязнения металла. По количеству пропущенного электричества, массе электроосажденного никеля, напряжению на электролизере рассчитывают выход по току никеля и удельный расход электроэнергии. Опыты проводят с двумя электролитами состава (г/дм³):

Электролит № 1 (pH 2,3—2,5);
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 280 ± 10 ; Na_2SO_4 —

40 ± 2 ; H_3BO_3 — 18 ± 2 ; NaCl — 58 ± 2 .

Электролит № 2 (pH 1,8—2,0);
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 420.

Концентрацию примеси (меди и кобальта) в электролите изменяют в интервале от 0,010 до 0,1 г/дм³ (конкретные значения концентраций задает преподаватель).

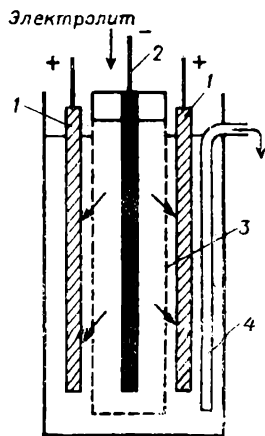


Рис. 20.2. Электролизер для рафинирования никеля:

1—анод; 2—катод; 3—диафрагма; 4—устройство для поддержания уровня электролита в анодном пространстве

Таблица 20.1

Экспериментальные и расчетные данные

Концентрация примеси (кобальта или меди) в электролите, г/дм ³	Катодная плотность тока, А/м ²	Массовая доля примеси (меди или кобальта) в никеле, %	Масса осажденного металла, г		Количество пропущенного электричества, А·ч	Выход по току никеля, %	Напряжение на ванне, В	Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/кг
			в кулонометре	в электролизере				

Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 20.1.

Опыт 1. Изучить влияние концентрации ионов кобальта или меди в электролите на содержание их в электролитном никеле.

В схему включают последовательно четыре или более электролизера и кулонометр. В электролизеры и напорные емкости заливают электролит указанного состава, содержащий ионы меди или кобальта в количествах 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 г/дм³. Электролиз ведут с протоком электролита в течение 2 ч при температуре раствора $55 \pm 2^\circ\text{C}$ и постоянной катодной плотности тока (в пределах от 100 до 500 А/м²). Значение тока рассчитывают, исходя из заданной плотности тока и размеров катода, учитывая, что работают их две стороны. Размеры анодов во всех случаях несколько меньше размеров катода, находящегося в диафрагме. Электролит нагревают до заданной температуры, затем устанавливают скорость циркуляции электролита из расчета 70—80 см³/(А·ч) и, убедившись в ее постоянстве и правильности, замыкают цепь. Скорость циркуляции, которую определяют по объему вытекаемого в единицу времени электролита, температуру раствора и ток контролируют на протяжении всего опыта. Каждые 15—20 мин измеряют напряжение на электролизере и записывают в таблицу среднее значение. После окончания опыта катодный никель и катод кулонометра промывают дистиллированной водой, водно-спиртовым раствором, сушат на воздухе и взвешивают. В катодном никеле определяют содержание примеси (см. методику анализа).

Опыт 2. Изучить влияние плотности тока на содержание кобальта или меди в катодном никеле, рассчитать выход по току никеля, удельный расход электроэнергии и определить их зависимость от катодной плотности тока.

Опыты выполняют с электролитами указанного состава (№ 1 или № 2), содержание меди или кобальта в которых задаст преподаватель. В схему включают последовательно четыре электролизера и медный кулонометр. Устанавливают такое зна-

чение тока, чтобы катодная плотность тока лежала в интервале 100—500 А/м², причем выбирают не менее четырех значений.

Точное значение катодной плотности тока рассчитывают, исходя из рабочей поверхности катодов. В остальном методика проведения опыта аналогична изложенной в опыте 1.

Опыт 3. Изучить влияние температуры и состава электролита на качество металла, содержание примесей в нем (кобальта или меди), выход по току никеля и удельный расход электроэнергии. Обосновать применение повышенных температур на практике.

В схему включают два электролизера, в один из которых заливают электролит № 1, а в другой — № 2, и медный кулонометр. Концентрацию примеси в поступающем в катодную ячейку электролите выбирают в интервале 0,06—0,1 г/дм³, а катодную плотность тока — от 200 до 400 А/м² (конкретные значения задаст преподаватель). Электролизеры термостатируют и проводят опыты при 25, 40, 50 и 60 °С. Точность поддержания температуры электролита должна составлять $\pm 1^\circ\text{C}$. Электролизеры проводят со скоростью циркуляции электролита в катодной ячейке 70—80 см³/(А·ч). Время электролиза 1—2 ч, из расчета, чтобы масса осевшего никеля была не менее 0,5 г. Полученные катодные осадки никеля и меди промывают водой, водно-спиртовым раствором, взвешивают и затем в никеле определяют содержание меди или кобальта.

Предусмотрено выполнение этого опыта одновременно двумя студентами с последующей общей обработкой результатов.

Анализ катодного никеля

Растворение катодного никеля проводят в нагретой до 70—80 °С смеси уксусной и азотной кислот в соотношении 2:1. Например, в термостойкий стакан вместимостью 100 см³ наливают 20 см³ концентрированной уксусной кислоты и 10 см³ концентрированной азотной, в подогретую смесь опускают катод с никелем или снятый с основы осадок. После растворения никеля, о чем судят по прекращению выделения пузырьков газа, раствор переносят в мерную колбу на 100 см³, если анализ проводят на кобальт, и 200—250 см³ — при анализе на медь.

Определение кобальта. Используют метод дифференциального потенциометрического титрования раствором красной кровяной соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Отбирают 20—50 см³ исследуемого раствора, добавляют 100 см³ воды, 10 см³ 10 %-го NH_4Cl , 30 см³ 25 %-го аммиака и 10 см³ 30 %-й лимонной кислоты. В стакан с приготовленным раствором помещают два платиновых электрода, из которых один заключен в трубку с открытым концом. Электроды подключают к милливольтметру, например типа рН-340. Титрование ведут при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Конец титрования определяют по скачку потенциала. Концентрацию (г/дм³) кобальта рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{Co}} = V_1 T_{\text{Co}} \cdot 1000 / V_2.$$

Здесь V_1 — объем раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, пошедший на титрование, см³; T_{Co} — титр раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, выраженный по металлическому кобальту; V_2 — объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Титрованный раствор красной кровяной соли с установленным титром выдает лаборант.

Определение меди. Используют метод переменноточковой полярографии. В мерную колбу на 100 см³ отбирают 1—2 см³ исследуемого раствора и фоновым электролитом доводят объем раствора до метки. В качестве фонового электролита используют аммиачный буферный раствор состава (моль/дм³): NH₄Cl — 1,0; NH₄OH — 1,0. Затем 20—50 см³ раствора отбирают пипеткой в полярографическую ячейку и пропускают через него водород, аргон или другой инертный газ в течение 15—20 мин для удаления кислорода. После этого снимают полярограмму, используя переменноточковый полярограф ПУ-1. Измеряют высоту волны восстановления меди по реакции $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}$, потенциал полу волны которой равен — 0,5 В. Затем по градуировочному графику рассчитывают искомую концентрацию. Градуировочный график для используемого капилляра, построенный по стандартным растворам меди, выдает лаборант. Если измеренная высота не укладывается в пределы графика, то изменяют объем взятой пробы и повторяют измерения. Для повышения точности определения снимают две-три полярограммы.

Обработка результатов. Цель работы состоит в экспериментальной проверке уравнения, показывающего зависимость содержания примесей в никеле от концентрации, плотности тока и других факторов. В логарифмическом виде это уравнение записывают так:

$$\lg A_i = \lg K - \lg BT_k + n \lg c_i - p \lg i_k.$$

Так как при проведении опытов переменной величиной является один из факторов, то это уравнение принимает простейший вид, например:

$$\lg A_i = B - p \lg i_k.$$

Поэтому для нахождения предлогарифмических множителей n и p по данным опытов 1 и 2 используют метод наименьших квадратов. Найденные значения сравнивают с теоретическими. По результатам опыта 3 строят зависимость A_i , BT_k от температуры и анализируют влияние температуры на качество осадка.

РАБОТА 21. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА МЕДИ

Введение

Порошки металлов применяют в различных отраслях промышленности, особенно в порошковой металлургии для изготовления металлокерамических изделий. Медные порошки используют в различных композициях, в частности в меднографитовых — для изготовления контактов, антифрикционных изделий (например, электрические машины, пористые подшипники).

Получение металлических порошков электрохимическим способом основано на восстановлении металлов из растворов их солей в виде рыхлых губчатых осадков на катоде.

С увеличением толщины осадка его микрошероховатость может расти за счет формирования кристаллической шероховатости, обусловленной структурной неоднородностью поликристаллической поверхности. На этот процесс оказывает сильное влияние эффект антивываливания (преимущественного роста микровыступов). По мере приближения катодной плотности

тока к предельной ($i_{\text{пред}}$) активизации усиливается, и при достижении $i_{\text{пред}}$ растущие микровыступы принимают форму дендритов, т. е. образуются рыхлые губчатые осадки (см. введение к работе 2). Таким образом, для получения дисперсных отложений необходим режим электролиза, отвечающий области предельного тока.

Скорость восстановления ионов металла из раствора, содержащего и другие индифферентные электролиты, при диффузионном контроле и естественной конвекции выражается, если $i = i_{\text{пред}}$, уравнением:

$$i_{\text{пред}} = i_{\text{диф}} + i_{\text{мигр}} = nFDc_0 / \left[\delta_{\text{эф}} \left(1 - t_j \frac{\kappa_j}{\sum \kappa_j} \right) \right].$$

Здесь $i_{\text{диф}}$ и $i_{\text{мигр}}$ — диффузионная и миграционная плотность тока, А/см²; n — степень окисленности разряжающегося иона; F — число Фарадея, Кл; D — коэффициент диффузии разряжающегося иона, см²/с; $\delta_{\text{эф}}$ — эффективная толщина диффузионного слоя, см; c_0 — концентрация разряжающегося иона в объеме раствора, моль/см³; t_j — число переноса разряжающегося иона в отсутствие других солей в растворе; κ_j и $\sum \kappa_j$ — электрические проводимости соответственно раствора соли разряжающегося иона и исследуемого электролита.

Если $\kappa_j \ll \sum \kappa_j$, то $i_{\text{пред}} \rightarrow i_{\text{диф}}$.

Из уравнения следует, что плотность тока $i_{\text{пред}}$, необходимая для образования губчатого осадка, будет понижаться с уменьшением концентрации ионов разряжающегося металла, возрастать с повышением температуры и скорости перемешивания электролита. Предельную плотность тока определяют путем снятия катодной поляризационной кривой. Ориентировочную оценку значения $i_{\text{пред}}$ можно сделать, учитывая, что в среднем коэффициенты диффузии ионов в водных растворах при 20—25 °С имеют порядок 10⁻⁵ см²/с, а толщина диффузионного слоя в условиях естественной конвекции может быть принята равной 0,05—0,1 см.

При плотностях тока выше $i_{\text{пред}}$ параллельно с разрядом ионов металла выделяется водород. Если принять, что эти процессы протекают независимо друг от друга, можно было бы считать, что общая катодная плотность тока i_k (рассчитанная на исходную поверхность основы — гладкого катода) равна сумме предельного тока $i_{\text{пред}}$ и тока выделения водорода i_{H_2} , т. е. $i_k = i_{\text{пред}} + i_{\text{H}_2}$. Тогда, определив по катодной поляризационной кривой значение $i_{\text{пред}}$, можно было бы рассчитать выход по току металла как $\text{ВТ}_{\text{Me}} = i_{\text{пред}}/i_k$.

Однако перемешивание прикатодного слоя водородом увеличивает $i_{\text{пред}}$, а образование рыхлого осадка приводит к снижению истинной плотности тока. Поэтому действительный выход по току будет всегда выше рассчитанного таким образом. Это необходимо учитывать при выборе оптимальной плотности

тока: начальная плотность тока, рассчитанная на поверхность основы (гладкого катода), всегда должна быть значительно больше $i_{\text{пред}}$.

С повышением плотности тока и понижением температуры электролита губчатый осадок на катоде становится более мелкозернистым, объемистым и рыхлым, но выход по току металла уменьшается, особенно при низкой концентрации соли металла в растворе.

При постоянном составе раствора и температуре для характеристики условий образования губчатого осадка можно использовать показатель «степень истощения» (А. В. Помосов) $K_n = i_k / i_{\text{пред}} > 1$. При равных значениях K_n должны получаться близкие по дисперсности порошки и выходы по току.

Для контроля процесса в лабораторных условиях целесообразно измерять катодный потенциал, который, снижаясь во время электролиза, должен оставаться в области поляризионной кривой, где i_k выше $i_{\text{пред}}$.

Губчатый осадок металла плохо удерживается на поверхности катода и при длительном наращивании отделяется от нее уже во время электролиза. Сцепление губки с основой зависит от материала катода, строения, дисперсности и кажущейся толщины или массы осадка.

В качестве катодов применяют никель, нержавеющую сталь или титан, сцепление осадка с которыми затруднено из-за наличия на их поверхности оксидной пленки. Для равномерного распределения тока по поверхности и получения более однородного по дисперсности осадка применяют катоды цилиндрической формы с концентрически расположенными анодами.

Состав раствора в течение электролиза должен оставаться постоянным. Поэтому при применении растворимых анодов, когда $ВТ_k \ll ВТ_a$, необходимо электролит корректировать. Применение комбинированных — растворимых и нерастворимых анодов с индивидуальным регулированием плотностей тока на них (рис. 21.1) позволяет поддерживать постоянными содержание металла в растворе и кислотность раствора.

Медный порошок получают электролизом растворов сульфата меди в присутствии серной кислоты. Особенности катодного и анодного процессов при разряде-ионизации меди в таких растворах рассмотрены в работах 5 и 19.

В производственных условиях применяют растворы, содержащие 0,1—0,2 моль/дм³ CuSO_4 и 0,5—1,0 моль/дм³ H_2SO_4 , при температуре $50 \pm 5^\circ\text{C}$ и плотности тока 1000—2000 А/м², циркуляции электролита 50—60 дм³/мин.

Введение H_2SO_4 в раствор сульфата меди существенно повышает его электрическую проводимость. Так, при $t = 25^\circ\text{C}$ для 0,2 М раствора CuSO_4 $\kappa \approx 1,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, для 0,2 М $\text{CuSO}_4 + 1,5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$ $\kappa \approx 50,0 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Цель работы — ознакомление с электрохимическим процессом получения порошка меди и выяснение влияния различных факторов на дисперсность порошка, выход по току, а также изменение катодного потенциала в процессе электролиза.

Методика проведения работы

Составы электролитов и режимы электролиза указаны в табл. 21.1.

При электролизе материал катода — титан, никель, медь. Нерастворимый анод — платинированный титан или свинец; растворимый анод — медь. Необходимо проверять содержание меди и серной кислоты в электролите по описанной ниже методике и соответственно корректировать электролит. Медная губка подвержена окислению. Поэтому после электролиза ее тщательно отмывают на воронке Бюхнера от раствора дистиллированной водой (50—60 °С), контролируя ионы меди в фильтрате раствором $K_4Fe(CN)_6$, затем губку стабилизируют для предохранения от окисления 0,02—0,05 % раствором мыла при 60—70 °С. Остатки стабилизатора удаляют промывкой горячей водой до прекращения ее помутнения, отфильтровывают порошок и сушат в вакуумном сушильном шкафу.

Схема электролиза с комбинированными анодами и их индивидуальным питанием приведена на рис. 21.1.

По заданной катодной плотности тока i_k и площади поверхности катода S_k рассчитывают ток $I_{общ} = i_k S_k$.

Соотношение токов на анодах I_{Me} и $I_{нераств}$ определяется соотношением катодных выходов по току (здесь в долях единицы) на металл $ВТ_{Me}$ и водород $ВТ_{H_2}$, т. е.

$$I_{Me}/I_{нераств} = ВТ_{Me}/ВТ_{H_2}.$$

Среднее значение $ВТ_{Me}$ принимают по указанию преподавателя (в зависимости от условий электролиза в интервале 40—

Таблица 21.1

Составы электролитов для получения медного порошка

Температура от 20—25 до 50 °С; i_k — от 500 до 3000 А/м².

Номер электролита	Концентрация, моль/дм ³	
	$CuSO_4$	H_2SO_4
1	0,1	1—1,5
2	0,2	1—1,5
3	0,3	1—1,5

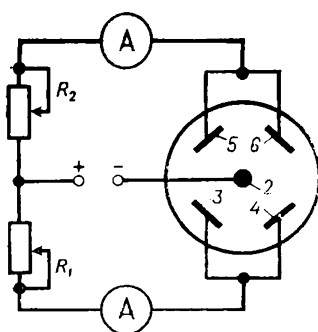


Рис. 21.1. Схема для получения порошка:

1—электролизер; 2—катод в виде стержня; 3, 4—растворимые аноды; 5, 6—нерастворимые аноды; R_1 —реостат в цепи растворимых анодов; R_2 —реостат в цепи нерастворимых анодов

70 %). По этим данным рассчитывают и устанавливают с помощью сопротивлений R_1 и R_2 ток в цепи каждого анода:

$$I_{Me} = i_k S_k B T_{Me};$$

$$I_{нераств} = i_k S_k B T_{H_2};$$

$$I_{общ} = I_{Me} + I_{H_2}.$$

Выход по току меди определяют описанным ниже методом.

Опыт 1. Снять катодные поляризационные кривые, определить значение предельного тока ионов металла для растворов (см. табл. 21.1), используемых для получения порошка.

В *приложении I* приведена общая методика поляризационных измерений и типы ячеек.

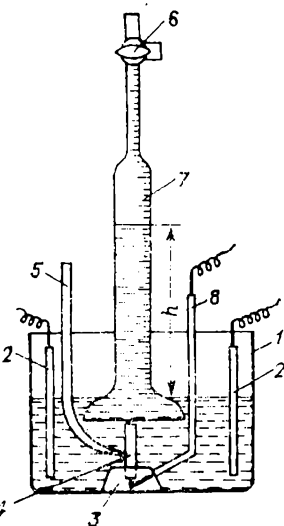
Катодную поляризационную кривую снимают в ячейке без разделения электродных пространств в гальванодинамическом режиме со скоростью, исключающей заметное изменение исходной площади поверхности вследствие образования губки, на катоде из меди в форме диска, впаянного в стекло или запрессованного в тефлон, в интервале плотностей тока от 5 до 500—700 А/м². Подготовку поверхности катода перед каждым опытом проводят согласно *приложению II*, удаляя образовавшуюся губку. Электродом сравнения служит медный электрод в виде погруженной в электролитический ключ проволоки: потенциал меди в данных растворах близок к обратимому значению. Поляризационные измерения оканчивают при потенциалах выделения водорода. Изучают влияние скорости развертки в интервале от 2 до 0,3 мА/с на форму кривой и значение $i_{пред}$. Для выбора плотности тока при электролизе используют минимальное значение $i_{пред}$, соответствующее условиям стационарной диффузии.

Опыт 2. Рассмотреть под микроскопом процесс перехода компактного осадка меди в дендритообразный, губчатый при повышении плотности тока в растворе того же состава, что и в опыте 1.

Стеклянный электролизер небольшого размера с медным анодом, горизонтально расположенным катодом из медной проволоки диаметром 1—2 мм и электролитическим ключом устанавливают на предметный столик длиннофокусного микроскопа типа МБС и снимают гальваностатическую поляризационную кривую, одновременно отмечая визуально наблюдаемые изменения вида осадка и рост дендритов (увеличение около $\times 20$).

Рис. 21.2. Схема установки для определения выхода по току измерением объема выделившегося водорода:

1—электролизер; 2—аноды; 3—подставка для катода; 4—катод; 5—электролитический ключ с капилляром; 6—трехходовой кран; 7—бюретка для сбора водорода; 8—устройство для подвода тока к катоду



Определяют плотность тока, при которой становится заметным образование губки.

Опыт 3. Выяснить характер изменения ВТ металла от продолжительности электролиза в одном из указанных электролизеров при температуре и плотности тока, заданных преподавателем. Сопоставить значения катодного потенциала с данными поляризационной кривой.

Опыт 4. Выяснить зависимость дисперсности и ВТ металла в интервале условий, указанных в табл. 21.1, от одного из приведенных факторов: концентрации металла в электролите, плотности тока, температуры.

Определение выхода по току металла путем измерения объема выделившегося водорода (газометрический метод)

Метод применим, если при электролизе на катоде протекают два процесса — электроосаждение металла и выделение водорода, причем количества электричества, затрачиваемые на эти реакции, соизмеримы.

Метод дает возможность определять выход по току за отдельные промежутки времени в одном опыте и, благодаря высокой чувствительности (выделение $1 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ соответствует $1/11200 = 0,892 \cdot 10^{-4}$ эквивалента металла), позволяет измерять выходы по току при выделении малых количеств металла. Этот метод особенно удобен при получении губчатых осадков, так как исключает ошибки, связанные с потерей продукта при его удалении с катода, промывке и сушке. Однако недостаток такого определения ВТ состоит в том, что оценивается не только масса металла, выделившегося в виде губки, но и масса в виде компактного осадка в начале электролиза.

Электролиз проводят при комнатной температуре. Продолжительность опыта и площадь поверхности катода выбирают так, чтобы получить количество порошка, достаточное для проведения микроскопического анализа (около $0,50 \text{ г}$), и определить изменение ВТ в процессе электролиза. С этой целью применяют стержни с различной площадью поверхности. Так, если выбрана низкая плотность тока при условиях, когда выход водорода по току невелик, то применяют стержни диаметром около 5 мм , длиной $9\text{--}10 \text{ см}$ и ведут электролиз примерно 1 ч .

Схема установки для определения ВТ приведена на рис. 21.2. В стеклянном электролизере 1 находятся аноды 2 и катод 4 — стержень, закрепленный в специальной подставке 3. Подвод тока 8 к катоду изолирован от раствора. Стеклянная бюретка 7 для сбора водорода расположена непосредственно над катодом.

Перед началом опыта бюретку заполняют электролитом с помощью крана 6; измеряют давление $P_{\text{бар}}$ и потенциал в отсутствие тока. Затем вклю-

чают рассчитанный ток $I_{\text{общ}}$ (см. выше) и поддерживают его строго постоянным. Через определенные промежутки времени (τ , мин) измеряют потенциал катода, объем выделившегося водорода (V , см³) и высоту столба электролита в бюретке (h , мм), считая от уровня раствора в электролизере. Объем бюретки (100 см³ и более) и количество измерений зависят от скорости выделения газа. Наиболее часто измеряют V и E_k в начале опыта.

Опыт заканчивают, когда будет получено около 0,5 г порошка. После выключения тока открывают верхний кран бюретки и осторожно сливают оставшийся в бюретке раствор так, чтобы губка не отделялась от катода. Затем бюретку поднимают, подставку с катодом осторожно выгружают из электролизера, губку переносят в стакан шпателем и обрабатывают, как указано выше.

Выход по току рассчитывают следующим образом. ВТ средний от начала опыта:

$$\text{ВТ}_{\text{Ме}} = 100 - \text{ВТ}_{\text{H}_2} = 100 - V_0/(qg_{\text{H}_2}).$$

ВТ за данный промежуток времени:

$$\text{ВТ}'_{\text{Ме}} = 100 - V'_0/(q'g_{\text{H}_2}).$$

Здесь V_0 — объем водорода при нормальных условиях от начала опыта, см³; q — количество прошедшего электричества от начала опыта, А·ч ($q = I_{\text{общ}}\tau$); V'_0 , q' — объем водорода и количество электричества за данный промежуток времени; g_{H_2} — электрохимический эквивалент водорода, см³/(А·ч).

Для приведения объема выделившегося водорода V к нормальным условиям необходимо учесть температуру и давление газа в бюретке. Температуру газа и раствора в бюретке условно принимают равной температуре окружающего воздуха. Давление газа (в мм рт. ст.) определяют по формуле:

$$P = P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}} - P_h = P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}} - h\gamma_p/\gamma_{\text{H}_2}.$$

Здесь $P_{\text{бар}}$ — барометрическое давление; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенного водяного пара при температуре (°С) над раствором; оно может быть принято для применяемых концентраций равным давлению пара над водой; P_h — поправка на гидростатическое давление столба жидкости в бюретке; γ_p — плотность раствора при температуре окружающего воздуха; γ_{H_2} — плотность ртути (при 20 °С $\gamma_{\text{H}_2} = 13,6$ г/см³).

Тогда

$$V_0 = V \cdot 273P/[(273 + t) 760].$$

Необходимо оценить ошибку в определении выхода по току без учета каждой из указанных поправок.

Массу полученного металла рассчитывают по формуле

$$m_{\text{Ме}} = g_{\text{Ме}} I_{\text{общ}} \tau \text{ВТ}_{\text{Ме}} = g_{\text{Ме}} (I_{\text{общ}} \tau - V_0/g_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Здесь $g_{\text{Ме}}$ — электрохимический эквивалент металла, г/(А·ч); $\text{ВТ}_{\text{Ме}}$ — выход по току металла, доли единицы.

Т а б л и ц а 21.2

**Исходные данные для определения выхода по току
газометрическим методом**

Номер или состав электролита	Температура электролита, °С	Размеры катода, м; площадь поверхности, м ²	Плотность тока, А/м ²	Ток, А

Таблица 21.3

Результаты определения выхода по току газометрическим методом

$$P_{\text{бар}} = \dots; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \dots; \quad t_{\text{воздуха}} = \dots$$

Время t от начала опыта, ч	q , А·ч	q_1 , А·ч/м ²	V , см ³	h , см	P , Па	V_0 , см ³	V_{H_2} , см ³	V_{Me} , см ³	V'_0 , см ³	q' , А·ч/м ²	V'_{Me}	Потенциал катода, В

Исходные данные и полученные результаты записывают в табл. 21.2 и 21.3. Строят график зависимости выходов металла по току (среднего и за данное время) и потенциала катода от удельного количества прошедшего электричества q_1 (А·ч/м²).

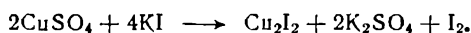
Определение дисперсности порошка

Для микроскопического анализа порошка готовят суспензию, состоящую примерно из 0,2 г порошка и 20 см³ силиконовой жидкости или глицерина. Каплю суспензии помещают между предметным и покровным стеклами и рассматривают под микроскопом в проходящем свете, подбирая подходящее увеличение ($\times 400$). Форму частиц зарисовывают с помощью рисовального аппарата. Размеры частиц определяют окуляр-микрометром, цена деления которого измерена по объект-микрометру.

Для опыта 4 сопоставляют дисперсность порошка и выходы по току с расчетным значением K_n (см. введение к этой работе).

Анализ электролита для получения медного порошка

Определение меди. Метод основан на восстановлении Cu(II) в Cu(I) подиодом калия в слабокислой среде:



Реакция протекает количественно в присутствии значительного избытка KI , большая часть которого может быть заменена роданидом калия $\text{Cu}_2\text{I}_2 + 2\text{KCNS} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{CNS})_2 + 2\text{KI}$. Количество выделившегося иода эквивалентно содержанию меди. Ход анализа следующий. Отбирают пробу 2—5 см³ в коническую колбу, разбавляют водой до 25 см³, прибавляют 10 см³ серной кислоты, 0,2—0,4 г фторида калия (для связывания ионов железа), 10 см³ раствора, содержащего 130 г/дм³ KCNS + 20 г/дм³ KI , и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Концентрацию меди (г/дм³) рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{Cu}} = V_1 \cdot 0,00317K \cdot 1000/V_2$$

Здесь V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование электролита объемом V_2 , см³; 0,00317 — титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия по меди, г/см³; K — коэффициент нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Определение свободной серной кислоты. Метод основан на титровании щелочью в присутствии метилового оранжевого. Ход анализа следующий. Объем исходного электролита 5 см³ разбавляют в мерной колбе до 100 см³. Пробу 20 см³ (1 см³ электролита) титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого. Концентрацию (г/дм³) серной кислоты рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_1 \cdot 0,0049K \cdot 1000/V_2$$

Здесь V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование раствора электролита объемом V_2 , см³; 0,0049 — титр 0,1 н. раствора NaOH по серной кислоте, г/см³; K — коэффициент нормальности раствора NaOH.

Глава 3

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

РАБОТА 22. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТРОЙНОГО СПЛАВА СВИНЕЦ—НАТРИЙ—КАЛИЙ

Введение

Промышленное получение металлического натрия в настоящее время осуществляют электролизом расплавленной смеси $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$. Электролиз расплавленного чистого натрия применяют редко, лишь для получения очень чистого металла. Высокая активность натрия не позволяет получать его с высоким выходом по току при электролизе хлористых солей на твердом инертном катоде. Калий же на твердом катоде вообще получить невозможно и его получают в результате обменной реакции: $\text{KOH} + \text{Na} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$. Поэтому считается перспективным получение натрия и калия на жидком свинцовом катоде с последующей их отгонкой и возвращение бедного сплава на электролиз.

Жидкий металлический катод влияет на напряжение разложения соли, которое в этом случае может быть определено выражением:

$$E = E_a - E_k + (\eta_a - \eta_k) + [-\Delta\bar{G}/(zF)].$$

Здесь E_a , E_k — потенциал анода и катода соответственно, В; η_a , η_k — перенапряжение на аноде и катоде, В; $\Delta\bar{G}$ — парциальная энергия Гиббса для выделяемого металла при его взаимодействии с металлом катода, Дж/моль.

Следовательно, при электролизе расплавленных солей с жидким катодом должно понижаться напряжение разложения, т. е. возникает значительная деполяризация, обусловленная сплавообразованием.

Энергия Гиббса может быть выражена через активность a металла в сплаве: $\Delta\bar{G} = RT \ln a$. Отсюда видно, что с увеличением концентрации металла в сплаве, a , значит, и его активности по мере хода электролиза деполяризация уменьшается. Следует иметь в виду, что речь идет о концентрации в поверхностном слое сплава на границе с электролитом. При электролизе расплавленной соли металл выделяется на поверхности жидкого катода и диффундирует в толщу его, образуя сплав. При этом плотность тока может быть описана выражением:

$$i = I/s = D \Delta c / (\delta g).$$

Здесь D — коэффициент диффузии выделяющегося иона; Δc — градиент концентрации; δ — толщина слоя металла, граничащего с электролитом.

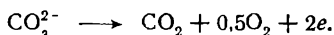
Следовательно, плотность тока на жидком катоде контролируется скоростью диффузии, а последняя — коэффициентом диффузии. Кроме того, на значении плотности тока благоприятно сказывается высокая концентрация ионов осаждаемого металла и минимальная толщина диффузионного слоя. Для ускорения процесса переноса в глубину катодного сплава последний в техническом электролизе обычно перемешивается либо с помощью специальной мешалки, либо путем протекания сплава через ванну.

Тройной сплав свинец — натрий — калий получают электролизом расплавленной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$. Для катодного процесса в таком электролите при высоких температурах электролиза значение перенапряжения перехода обычно мало. Электродный потенциал зависит лишь от активности ионов a_{Na^+} , a_{K^+} в приэлектродном слое электролита и от активности атомов металла a_{Na} , a_{K} в приэлектродном слое сплава:

$$E = E_{\text{Na}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na(Pb)}}} = E_{\text{K}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{K(Pb)}}}.$$

Потенциалы натрия и калия, естественно, равны, поскольку оба металла выделяются одновременно на одном и том же катоде. При тех активностях ионов, которые имеются в электролите для получения тройного сплава, соотношение активностей металлов в сплаве обычно равно: $a_{\text{Na(Pb)}}/a_{\text{K(Pb)}} = 10$. Приемлемые выходы по току на катоде (60—70 %) получаются при массовой доле щелочных металлов в сплаве до 10 %.

Анодный процесс состоит в окислении ионов:

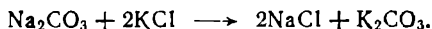


Однако при температуре электролиза 630—660 °С образование CO и CO_2 возможно и за счет окисления угольного анода:



Расход углерода анода по этим реакциям в промышленном электролизе составляет около 40 кг на 1 т тройного сплава.

Окисление ионов хлора возможно только при содержании Na_2CO_3 менее 1 % по массе. Таким образом, разложению подвергаются Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Последний получается за счет реакции обмена:

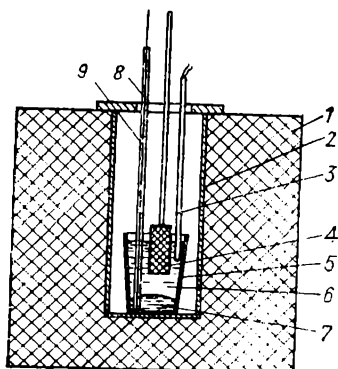


Обычный состав электролита (% по массе): Na_2CO_3 — 30; NaCl — 35; KCl — 35. Температура плавления данного электролита — 600 °С.

Цель работы — определение выхода по току натрия и калия и их содержания в катодном сплаве при заданном составе электролита, температуре и катодной плотности тока.

Рис. 22.1. Схема установки для получения тройного сплава:

1—электрическая печь; 2—стакан; 3—термопара; 4—анод; 5—тигель; 6—электролит; 7—свинец; 8—токоподвод; 9—защитная трубка



Методика проведения работы

Ячейка для проведения электролиза (рис. 22.1) представляет собой синтеркорундовый тигель 5, оставленный в предохранительный стакан 2 из нержавеющей стали, который помещен в электрическую печь 1. На дне тигля находится расплавленный свинец 7 в количестве примерно 100 г. Угольный анод 4 подвешивают на стальном токоподводе. Анод перед проведением электролиза взвешивают. Подвод тока к катоду осуществляется проволокой 8 из нержавеющей стали в синтеркорундовой защитной трубке 9. В расплав в защитном колпачке помещают термопару 3. Масса электролита 6—около 130 г.

По достижении заданной температуры (620—660 °С) начинают электролиз. Через каждые 15 мин в течение опыта фиксируют: обратную ЭДС, напряжение на печи и на ячейке, силу переменного и постоянного тока.

По окончании опыта анод извлекают, очищают от электролита и взвешивают. Расплав солей и металла выливают в изложницу. По разности массы анода до и после опыта определяют расход углерода. Тройной сплав отделяют от солевого расплава, взвешивают и измельчают в ступке. Отбирают пробу и подвергают анализу на содержание натрия и калия методом пламенной фотометрии на фотометре ФПЛ-1.

По результатам анализа определяют содержание натрия и калия в тройном сплаве и выход по току. Если a —навеска сплава, г; b —содержание натрия в навеске, г; c —содержание калия в навеске, г, то общую массу (г) натрия в сплаве после опыта определяют из соотношения:

$$m_{\text{Na}} = m_{\text{Pb}} b / [a - (c + b)].$$

Здесь m_{Pb} —исходная масса свинца, г.

Аналогично рассчитывают массу калия:

$$m_{\text{K}} = m_{\text{Pb}} c / [a - (c + b)].$$

Выход по току (%) определяют по уравнениям:

$$\text{ВТ}_{\text{Na}} = \frac{m_{\text{Pb}} b \cdot 100}{[a - (c + b)] \tau g_{\text{Na}}}; \quad \text{ВТ}_{\text{K}} = \frac{m_{\text{Pb}} c \cdot 100}{[a - (c + b)] \tau g_{\text{K}}}.$$

Здесь τ —время электролиза, ч; g_{Na} и g_{K} —электрохимические эквиваленты натрия и калия, г/(А·ч).

Таблица 22.1

Опытные данные

Время от начала электролиза, ч	Ток на ячейке, А	Напря- жение на ячейке, В	Обрат- ная ЭДС, В	Ток на печи, А	Напря- жение на печи, В	Масса за- груженно- го свинца, г	Масса анода, г		Количество электричест- ва, А·ч
							до опыта	после опыта	

Таблица 22.2

Расчетные данные

Навеска сплава, г	Содержание натрия в навеске, г	Содержание калия в навеске, г	Выход по по току, %		Тепловой КПД уста- новки, %	Расход углерода, г/(А·ч)
			натрия	калия		

Опытные данные заносят в табл. 22.1, расчетные — в табл. 22.2.

Правила техники безопасности при проведении работы приведены в главе 6.

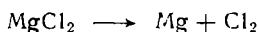
РАБОТА 23. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЯ

Введение

Главным источником сырья для получения магния электролизом служат его хлориды: бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Электролит для электрохимического получения магния представляет собой расплав тройной системы $\text{NaCl}—\text{KCl}—\text{MgCl}_2$, содержащей [% (мол.)]: $\text{MgCl}_2—11$; $\text{KCl}—50—79$; $\text{NaCl}—13—40$. Иногда в электролите присутствует CaCl_2 .

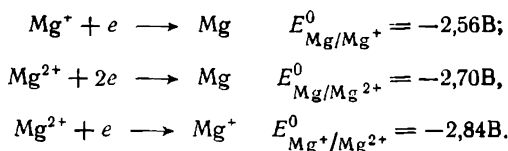
В магниевом электролизере протекает реакция:



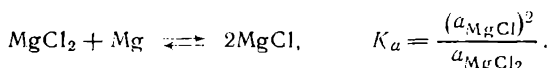
с тепловым эффектом $\Delta H_{1093} = 691,5$ кДж/моль.

Напряжение разложения MgCl_2 в расплаве с хлоридами щелочных металлов будет зависеть от активности ионов магния. При электролизе потенциал катода равен $-2,7 \div -2,9$ В по отношению к хлорному электроду сравнения. При этом потенциа-

ле на катоде возможно протекание одновременно следующих реакций:



Значения потенциалов для этих реакций получены расчетным путем. Их скорость определяется концентрацией ионов Mg^{2+} и Mg^+ в электролите. Поскольку перенапряжение перехода на катоде практически отсутствует, то концентрация ионов Mg^+ в приэлектродном слое обусловлена в основном обратной реакцией:



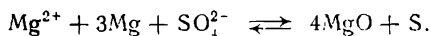
Малое значение a_{MgCl} и сдвиг равновесной реакции влево обеспечивает высокие значения катодных выходов по току при электролизе магниевых расплавов.

На графитовом аноде происходит процесс выделения хлора:



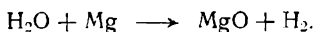
В промышленных ваннах анодная плотность тока составляет 0,4—0,6 кА/м².

Сульфаты, попадающие в электролит с сырьем, реагируют с металлическим магнием по реакции:



На катоде при содержаниях серы 0,4—0,8 % (по массе) образуется пленка из оксида и сульфида магния, препятствующая образованию крупных корочек магния и повышающая перенапряжение на катоде. Выход по току при этом снижается. Соли железа, попадающие в электролит, также уменьшают выход по току. Происходит процесс восстановления ионов железа металлическим магнием и его субхлоридом. Кристаллы восстановленного железа увлекают капли магния в шлам и способствуют образованию на катоде пленки из оксида магния и частиц железа, не смачиваемой магнием, что влечет за собой также потери металла.

Содержание влаги в электролите обычно не превышает 0,1 %. Попадание влаги в электролизер может происходить при заливке плохо обезвоженного расплава и вследствие контакта расплава с воздухом. Растворенная влага реагирует с металлом:



Образовавшиеся частицы оксида магния осаждаются на поверхности мелких капель металла и увлекают их в шлам. Попадание оксида магния на катод вызывает его пассивацию. На количестве осаждаемого металла сказывается состояние стальной поверхности катода. Чистая поверхность катода хорошо смачивается магнием и на ней образуются крупные капли осажденного металла. Образование пассивирующей пленки на катоде, состоящей в основном из оксида магния и дисперсного железа, способствует образованию мелких корольков металла. Покрытые оксидом магния корольки уносятся в анодную зону, где постепенно окисляются хлором. Добавки фторидов кальция и натрия благоприятствуют образованию более крупных капель магния за счет десорбции оксида магния с мелких частиц металла. Пассивную пленку очищают механически или посредством выделения щелочного металла на катоде при электролизе обедненного электролита. После очистки катода и добавки свежей порции хорошо обезвоженного электролита выделяющийся магний вновь смачивает поверхность катода.

Цель работы — определение выхода по току, удельного расхода электроэнергии при получении магния электролизом, расчет теплового КПД установки и составление материального баланса по магнию.

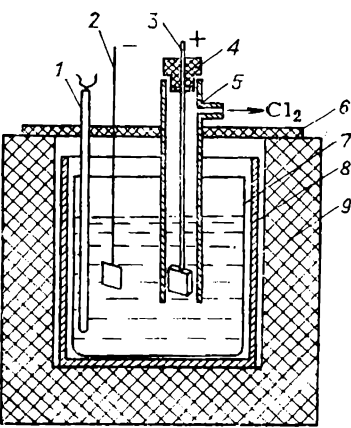
Методика выполнения работы

Основная часть установки для электрохимического получения магния показана на рис. 23.1. Электролизная ячейка представляет собой кварцевый стакан 7, вставленный в стальной стакан 8, который, в свою очередь, помещен в электрическую печь 9. Катодом служит пластинка из нержавеющей стали 2. В качестве анода использован плоский графитовый электрод 3, находящийся в кварцевой трубе 5. Труба выполняет роль диафрагмы. Сверху труба плотно закрыта резиновой пробкой 4, на которой держится анод. Для предохранения пробки от обгорания и разрушения хлором имеется фторопластовая прокладка. Наверху кварцевой трубы имеется отвод для хлора. Для поглощения хлора используют систему барбаторов с раствором щелочи. В ячейку вставляют термопару 1 в кварцевом чехле. Сверху ячейку закрывают крышкой 6 из шамота или асбеста. Температуру поддерживают автоматически с помощью электронного потенциометра.

Вначале в ячейку загружают навеску смеси, содержащую 50 % (мол.) хлорида калия и 50 % (мол.) хлорида натрия. Печь включают на разогрев. После расплавления навески солей и достижения температуры 720 °С в расплав осторожно высыплют навеску обезвоженного хлорида магния с расчетом, чтобы массовая доля его в электролите составляла 15—20 %. Расплав пе-

Рис. 23.1. Схема установки для получения магния:

1—термопара; 2—катод; 3—анод; 4—пробка; 5—кварцевая труба; 6—крышка; 7—кварцевый стакан; 8—стальной стакан; 9—электрическая печь



ремешивают и отбирают пробу электролита на содержание хлорида и оксида магния. Подсоединяют хлороотводящую трубку, подключают анодную шину и опускают в электролит кварцевую трубу (диафрагму) с просушенным анодом. Тщательно очищенный и взвешенный катод опускают в электролит под потенциалом, так как в противном случае стальной катод растворяется. После этого устанавливают необходимый ток. Термопара должна быть опущена в кварцевый стакан в начале опыта. В начале и в конце электролиза измеряют обратную ЭДС, по значению которой можно судить о нормальном ходе электролиза. В течение опыта через каждые 15 мин замеряют напряжение и значения постоянного и переменного тока. За 10—15 мин до конца электролиза в электролит вводят фторид натрия в количестве 0,5 % (по массе).

После окончания опыта вынимают катод с выделившимся магнием и анод с диафрагмой. Магний, отставший от катода и

Таблица 23.1

Опытные данные

Время от начала электролиза, ч	Ток на ячейке, А	Напряжение на ячейке, В	Обратная ЭДС, В	Ток переменный, А	Напряжение переменное, В	Масса извлеченного магния, г	Количество пропущенного электричества, А·ч

Таблица 23.2

Расчетные данные

Выход по току магния,	Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/кг	Содержание в исходном электролите, г		Содержание в электролите после электролиза,		Масса магния в исходном электролите, г	Масса магния после электролиза, г	Невязка баланса по магнию, %	Тепловой КПД установки, %
		MgO	MgCl ₂	MgO	MgCl ₂				

плавающий на поверхности расплава, вычерпывают дырчатой ложкой. Отбирают пробу электролита. Расплав выливают в прогретый стальной стакан. Рассчитывают катодный выход по току, удельный расход электроэнергии, тепловой КПД установки и по результатам анализа составляют баланс по магнию.

Опытные данные заносят в табл. 23.1, расчетные — в табл. 23.2.

Правила техники безопасности при проведении работы приведены в главе 6.

РАБОТА 24. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

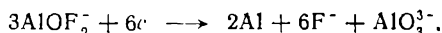
Введение

Алюминий получают электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите при 960—970 °С. По современным воззрениям криолитоглиноземные расплавы состоят из ионов Na^+ и оксифторидных анионов:



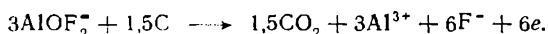
Перенос тока почти полностью (на 99 %) осуществляется катионами натрия.

Электродные процессы состоят в следующем. Предположим, что имеется 3 моль глинозема, растворенных в электролите, что равносильно образованию 9 моль NaAlOF_2 . Катодный процесс сводится к разрушению оксифторидных ионов с образованием металлического алюминия:

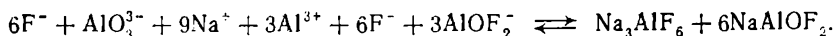


Поскольку в результате переноса тока к катоду подошло 6 Na^+ и 3 иона Na^+ остаются от диссоциации 3 NaAlOF_2 , то в катодите накапливается 9 Na^+ .

На угольном аноде разряжаются анионы O^{2-} , связанные в оксифторидные ионы, с образованием CO_2 :



Малоподвижные анионы AlOF_2^- практически не участвуют в переносе тока и остаются у анода. Если при переносе тока из анолита ушло 6 Na^+ , то осталось 6 AlOF_2^- , причем три из них разрядилось, а три осталось в анолите. В результате перемешивания анолита и католита происходит выравнивание состава:



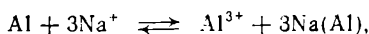
Таким образом, процесс сводится к удалению из электролита 1 моль глинозема.

Рассмотрим особенности электродных процессов.

Катодный процесс сопровождается перенапряжением диффузии: с увеличением плотности тока концентрация ионов Al^{3+} , связанных в комплексы, в прикатодном слое падает за счет транспортных затруднений, а ионов Na^+ — растет. При относительно большой концентрации ионов натрия и высокой температуре электролита на катоде может происходить разряд ионов натрия (наряду с алюминием) с образованием металла или полувалентных ионов:



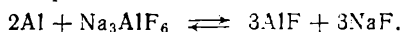
Натрий не может выделиться в виде отдельной фазы и выделяется в виде раствора в алюминии, т. е. имеет место равновесие:



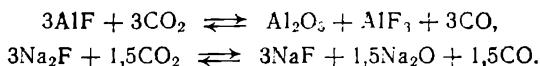
где $Na(Al)$ — натрий, растворенный в алюминии.

С ростом плотности тока и с повышением криолитового отношения электролита увеличивается концентрация ионов натрия у катода и соответственно повышается активность натрия, растворенного в алюминии и электролите.

Наряду с растворением натрия в прикатодном слое растворяется алюминий по реакции:



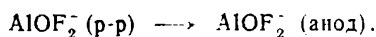
Растворенные в электролите натрий и алюминий конвективной диффузией переносятся к аноду, где происходит их окисление:



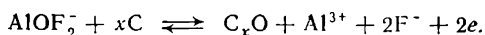
Катодное перенапряжение зависит от условий перемешивания как электролита, так и металла, и поэтому значение его довольно неопределенно. Некоторые авторы считают, что оно не превышает для промышленных электролизеров 0,1 В.

Анодный процесс сопровождается значительным перенапряжением: при анодной плотности тока 10 кА/м^2 потенциал анода сдвигается в положительную сторону на 0,3—0,4 В. Это объясняется тем, что при разряде кислорода на угольном аноде образуются промежуточные, ненасыщенные и неустойчивые соединения типа C_xO . Замедленное разложение этих соединений играет важную роль в анодном перенапряжении. Анодный процесс условно можно представить следующими последовательно идущими стадиями:

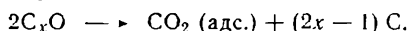
1. Транспорт оксифторидных ионов из глубины электролита к поверхности анода:



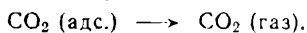
2. Окисление этих ионов с образованием промежуточного комплекса:



3. Разложение промежуточных комплексов:



4. Десорбция продуктов разложения:



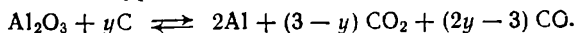
Гетерогенная реакция разложения промежуточных комплексов с выделением газообразных продуктов реакции, т. е. стадии (3) и (4), являются наиболее замедленными и определяющими значение анодного перенапряжения. Потенциал анода определяется соотношением активностей кислорода в хемосорбированном состоянии на аноде (условно C_xO) (a_1) и ионов кислорода в электролите на поверхности анода в комплексах AlOF_2^- (a_2):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Из этого соотношения видно, что понижение активности ионов кислорода, связанное с уменьшением концентрации растворенного глинозема, приводит к сдвигу потенциала анода в положительную сторону.

Существование на аноде хемосорбированного кислорода приводит к тому, что парциальное давление кислорода на аноде оказывается выше упругости диссоциации CO_2 на кислород и углерод. В этих условиях первичным газом на аноде может быть только CO_2 . Если бы образовался CO , то он немедленно окислился бы избыточным хемосорбированным кислородом до CO_2 . Между тем газы, удаленные из электролизера, состоят из смеси CO и CO_2 , причем содержание CO колеблется от 30 до 50 %. Оксид углерода (IV) образуется в результате вторичных реакций: взаимодействия растворенных в электролите субфторидов натрия и алюминия с CO_2 и окислением углекислым газом углерода: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$. При этом последняя реакция протекает только с неполяризованным углеродом (угольной пеной, взвешенной в электролите; боковыми гранями анода, выступающими из электролита). Основное влияние на состав газа имеют реакции взаимодействия углекислого газа с субфторидами алюминия и натрия. Известно, что с повышением температуры содержание CO_2 в анодных газах падает, а CO — повышается. Это связано с увеличением скорости образования субфторидов AlF и Na_2F и переноса их от катода к аноду.

Итоговая реакция, протекающая в электролизере, может быть представлена уравнением:



Коэффициент y здесь подчеркивает переменный характер расхода углерода, который зависит от многих факторов: гидродинамики электролита, состояния и свойств анода, состава и температуры электролита и т. д. Из суммарной реакции следует, что расход углерода (кг на 1 кг алюминия) с анодными газами может быть подсчитан по уравнению:

$$m_C = 2/[3(1 + x_{CO_2})].$$

Здесь x_{CO_2} — молярная доля CO_2 в анодных газах.

Однако это уравнение не полностью характеризует анодный процесс и качество анода, так как не учитывает расхода углерода в виде пены. Более правильная характеристика качества анода — расход углерода по току, т. е. отношение фактического расхода углерода на 1 А·ч к теоретическому количеству, исходя из образования CO_2 в качестве первичного газа [0,112 г/(А·ч)].

Цель работы — определение катодного выхода по току алюминия, удельного расхода электроэнергии, расхода углерода анода и сравнение экспериментальных данных с рассчитанными.

Методика выполнения работы

Установка состоит из электролизной ячейки (рис. 24.1), системы для отбора и измерения объема газов и газоанализатора.

Электролизная ячейка представляет собой стакан из жаропрочной стали 1, помещенный в электропечь 7. Стакан имеет снизу трубку 8 для катодного токоподвода. В стакан вставлен другой стакан 2, также из жаропрочной стали, имеющий две тяги, выступающие над крышкой печи. Между обоими стаканами засыпан графитовый или угольный порошок 6 для улучшения электрического контакта. Во внутренний стакан, который служит собственно ячейкой, плотно вставлен графитовый стакан 3, имеющий канал для термопары 13. Платино-платинородиевая термопара помещена в чехол из синтеркорунда 12. В графитовый стакан плотно вставлен стакан из алюминитрида бора 4, имеющий снизу графитовую втулку 9. В стакан из алюминитрида бора помещен электролит 5, а на дно его — алюминий 10, служащий катодом.

Графитовый или угольный анод 14 в виде цилиндра диаметром 10 мм взвешивают и навинчивают на стержень из нержавеющей стали 15. Последний укреплен с помощью резиновой пробки 17 в синтеркорундовой трубе 16, которая служит газосборным колоколом. Труба снаружи обмазана пастой из алюминитрида бора на жидком стекле для того, чтобы устранить утечку газа через поры синтеркорунда и растворение синтеркорунда в электролите. В резиновую пробку вставлена трубка 18 для отвода анодных газов. Синтеркорундовая труба закреп-

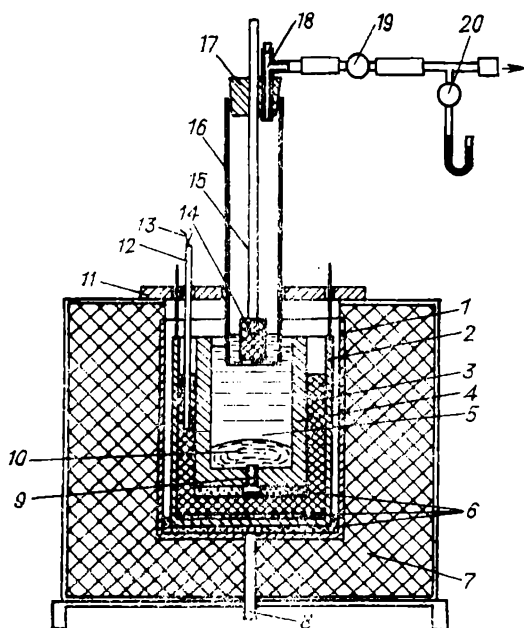


Рис. 24.1. Схема установки для получения алюминия:

1—4—стаканы; 5—электролит; 6—графитовый или угольный порошок; 7—печь; 8—трубка для катодного токоподвода; 9—втулка; 10—алюминий; 11—крышка; 12—чехол; 13—термомпара; 14—анод; 15—стержень; 16—труба; 17—пробка; 18—трубка для отвода анодных газов; 19—фильтр; 20—манометр

лена на штативе для того, чтобы иметь возможность менять межполюсное расстояние. Печь закрыта крышкой 11 из шамота.

Система отбора газа состоит из фильтра 19, в котором помещена вата для улавливания возгонов, манометра 20 для измерения давления в системе. Газ отбирается в газометр, заполненный запорной жидкостью (раствор хлорида натрия, близкий к насыщению).

Измерение объема отобранного в течение опыта газа производят по объему жидкости, вытесненной из газометра, измеренному мерным цилиндром. Зная атмосферное давление, избыточное давление по манометру в момент окончания отбора пробы газа и температуру окружающего воздуха, можно привести объем смеси газов, находящихся в газометре, к нормальным условиям. После окончания опыта газ из газометра направляют для анализа в газоанализатор.

В начале опыта в ячейку загружают криолито-глиноземную смесь, имеющую криолитовое отношение 2,6—3,0 и содержащую 10 % (по массе) глинозема. Количество алюминия и электролита рассчитывают, исходя из объема ячейки. Плотности алюминия и электролита при температуре электролиза составляют

2,3 и 2,1 г/см³ соответственно. Точно взвешенную навеску алюминия вводят в расплавленный электролит, устанавливают газосборную трубу вместе с предварительно взвешенным анодом и по достижении заданной температуры включают постоянный ток. Регулируя зажимом скорость стока жидкости из газометра, можно установить определенное давление в газовой системе по манометру 20. Важно, чтобы это давление колебалось в пределах 10—20 мм вод. ст., поскольку колебаниям давления будет отвечать колебание уровня электролита в газосборной трубе. В течение опыта через каждые 15 мин необходимо фиксировать напряжение и значение переменного тока нагрева печи, температуру, напряжение на ячейке, обратную ЭДС и отбирать пробы газа на анализ. Электролиз должен продолжаться 2—3 ч при токе на ячейке 15—20 А.

По окончании опыта проводят следующие операции: поднимают анод, отключают постоянный ток, прекращают сток жидкости из газометра и отмечают давление внутри его по манометру.

Газосборную трубку вместе с анодом извлекают из ячейки, охлажденный анод снимают с токоподводящего стержня и взвешивают. По разности массы анода до и после опыта определяют фактический расход анода. Внутренний стакан за тяги извлекают из печи и электролит вместе с алюминием выливают в чугунную изложницу. После кристаллизации электролита и металла сплав разбивают, металл отделяют от соли и взвешивают. По привесу алюминия рассчитывают выход по току. Определяют объем жидкости, выпущенной из газометра.

Анализ газовой смеси, содержащейся в газометре, следует проводить сразу же по окончании опыта, чтобы избежать ошибок, связанных с избирательным поглощением газов запорной жидкостью. Анализ проводят ручным газоанализатором ВТИ или на хроматографе ЛХМ-8Мд. Для того чтобы убедиться в воспроизводимости результатов, анализ повторяют 3—4 раза. Зная состав газа, можно рассчитать катодный выход по току и расход углерода анода и сравнить с полученными практически данными. Расчет проводят следующим образом.

Из уравнения суммарной реакции, происходящей в электролизере, следует:

$$n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}} = (3 - y)/(2y - 3).$$

Здесь n_{CO_2} и n_{CO} — объемная доля CO_2 и CO в анодных газах, %.

Отсюда определяют коэффициент y . Зная общий объем газовой смеси V , определяют парциальные объемы CO и CO_2 и приводят их к нормальным условиям. Например:

$$V_0 \text{CO}_2 = pT_0 V_{\text{CO}_2} / (p_0 T)$$

Здесь p — давление в газометре, Па; T — температура воздуха, К; $T_0 = 273$ К.

Давление в газометре p составляет: $p = p_1 + p_2 - p_3$, где p_1 — атмосферное давление, Па; p_2 — давление по манометру, Па; p_3 — давление пара воды над запорной жидкостью (для насыщенного раствора хлорида натрия — 3564,4 Па при 293 К и 4548,6 Па при 303 К).

Разделив полученный объем на 22,4 л, получаем число молей CO_2 (N_{CO_2}) или CO (N_{CO}), образовавшихся по суммарной реакции. Число молей Al_2O_3 , разложившихся по суммарной реакции, получим из соотношения:

$$N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = N_{\text{CO}_2}/(3 - y) \quad \text{или} \quad N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = N_{\text{CO}}/(2y - 3).$$

Зная $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, легко подсчитать, сколько молей С и Аl участвовало в реакции. Затем следует сравнить эти величины с фактическим расходом углерода и привесом алюминия и дать объяснение полученным расхождениям.

Кроме того, рассчитывают тепловой эффект суммарной реакции для того, чтобы определить полезно затраченную теплоту и по нему, зная общий расход энергии в переменном и постоянном токе, определить тепловой КПД установки.

Для расчета суммарную реакцию можно представить состоящей из трех реакций:

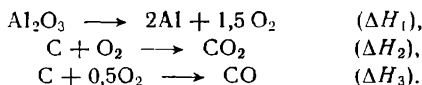


Таблица 24.1

Опытные данные

Время элек- троли- за, ч	Масса анода исход- ная, г	Масса алюми- ния исход- ная, г	Ток на ячейке, А	Напря- жение на ячейке, В	Ток на печи, А	Напряже- ние на печи, В	Количес- тво элек- тричества, А·ч	Объемная доля в газе, %	
								CO	CO ₂

Таблица 24.2

Расчетные данные

Масса анода после опыта, г	Расход углерода фактиче- ский, г/(А·ч)	Масса алюми- ния после опыта, г	Выход по току фактиче- ский, %	Тепловой КПД установки, %	Объемная доля (среднее значение), %		Выход по току расчет- ный, %	Расход углерода расчет- ный, г/(А·ч)
					CO ₂	CO		

Очевидно, что тепловой эффект суммарной реакции на 1 моль Al_2O_3 будет равен:

$$\Delta H = \Delta H_1 + (3 - y) \Delta H_2 + (2y - 3) \Delta H_3.$$

При температуре электролиза 1223 К тепловые эффекты имеют следующие значения (кДж/моль): $\Delta H_1 = 1684,5$; $\Delta H_2 = -395,4$; $\Delta H_3 = -113,0$.

Зная число молей глинозема, разложившихся в течение опыта, легко определить полезный расход энергии.

Опытные данные заносят в табл. 24.1, расчетные — в табл. 24.2.

Глава 4

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

РАБОТА 25. БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЯ МОНОПОЛЯРНОЙ ВАННЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Введение

Баланс напряжения ванны электролиза воды имеет вид:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{эл} + \Delta U_d + \Delta U_z + \Delta U_{конт} \quad (25.1)$$

Здесь E_a^p и E_k^p — равновесные потенциалы анода и катода, В; η_a и η_k — перенапряжение выделения кислорода на аноде и водорода на катоде, В; $\Delta U_{эл}$, ΔU_d , ΔU_z , $\Delta U_{конт}$ — падение напряжения соответственно в электролите, диафрагме, электродах и контактах, В (заметим, что $\eta_k = E_k - E_k^p < 0$).

Баланс напряжения может быть рассчитан теоретически. Равновесные потенциалы электродов определяют по уравнению Нернста. Значения η_a и η_k находят из справочных данных. Падение напряжения в электролите рассчитывают по формуле:

$$\Delta U_{эл} = K_r il / \kappa \quad (25.2)$$

Здесь K_r — коэффициент газонаполнения; κ — удельная электрическая проводимость электролита, См/м; i — плотность тока, А/м²; l — расстояние между электродами, м.

В свою очередь коэффициент K_r находят из уравнения:

$$K_r = 1 / (1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2) \quad (25.3)$$

Здесь Γ — газонаполнение электролита, т.е. отношение объема газовых пузырьков, находящихся в электролите, к общему объему газонаполненного электролита.

Газонаполнение зависит от многих факторов (плотности тока, вязкости электролита, материала электродов, размеров и конструкции электродов, давления и др.) и изменяется в достаточно широких пределах, достигая в отдельных случаях 40 %.

Для 20—30 %-х растворов КОН удельная электрическая проводимость при 20 °С κ_{20° составляет:

Массовая доля КОН, %	20	22	24	26	28	30
κ_{20° , См/м	55,3	57,5	59,5	60,6	59,6	58,0

Удельная электрическая проводимость растворов NaOH в интервале содержаний 15—21 % изменяется незначительно:

Массовая доля NaOH, %	15	17	19	21
κ_{20° , См/м	33,5	34,0	34,1	33,7

Падение напряжения в диафрагме ΔU_d определяют по формуле:

$$\Delta U_d = I \alpha \beta^2 / (\kappa PS) \quad (25.4)$$

Здесь I — ток, А; α — толщина диафрагмы, м; β — коэффициент извилистости пор (отношение длины поры к толщине диафрагмы); Π — объемная пористость (отношение объема пор к кажущемуся объему диафрагмы); S — габаритная площадь поверхности диафрагмы, м².

Для расчета можно принять $\beta = 1,5$; $\Pi = 0,5$.

Значением ΔU , можно пренебречь, ибо металлические электроды обладают достаточно высокой электропроводимостью.

Наконец, потери напряжения в контактах $\Delta U_{\text{конт}}$ расчету не поддаются и могут быть оценены условным значением — 0,1 В.

Рассчитанный таким путем баланс напряжения электролизера не вполне отвечает действительному балансу, так как в нем не учитываются особенности конструкции реальной электролизной ванны. Поэтому представляет практический интерес получить баланс напряжения опытным путем, а также найти фактический коэффициент газонаполнения K_g . Для этого следует видоизменить уравнение (25.1), упростив его следующим образом:

$$U = E_a - E_k + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_d + \Delta U_{\text{конт}}. \quad (25.5)$$

Значения E_a и E_k находят непосредственным замером относительно оксиднортутного электрода сравнения. Так же, но с использованием двух электродов сравнения измеряют падение напряжения в электролите $\Delta U_{\text{эл}}$ и диафрагме ΔU_d (методика измерения дана ниже). Падение напряжения в контактах $\Delta U_{\text{конт}}$ измерить сложно, поэтому его определяют по разности напряжения на электролизере U и сумму остальных составляющих.

Газонаполнение электролита можно оценить по коэффициенту газонаполнения K_g , который входит в формулу (25.2). Зная измеренное опытным путем падение напряжения в электролите $\Delta U_{\text{эл}}$ и рассчитав это же значение без учета газонаполнения $\Delta U_{\text{эл}}^*$

$$\Delta U_{\text{эл}}^* = i l / \kappa, \quad (25.6)$$

находят K_g :

$$K_g = \Delta U_{\text{эл}} / \Delta U_{\text{эл}}^*. \quad (25.7)$$

Изучение влияния плотности тока на баланс напряжения электролизера позволяет определять пути снижения удельного расхода электроэнергии. Это достигается нахождением тех составляющих баланса, которые наиболее чувствительны к изменению токовой нагрузки и в то же время имеют ощутимое влияние на общее напряжение на электролизере.

В процессе электролиза воды с повышением плотности тока напряжение на электролизере увеличивается главным образом в результате роста падения напряжения в электролите и диафрагме и в значительно меньшей степени — за счет возрастания перенапряжения выделения кислорода и водорода. Это объясняется тем, что значение перенапряжения выделения этих газов связано с плотностью тока полулогарифмической

зависимостью Тафеля, в то время как потери напряжения в диафрагме прямо пропорциональны плотности тока (линейная зависимость). Рост падения напряжения в электролите еще более интенсивен из-за увеличивающегося газонаполнения.

На значение напряжения на электролизере сложное влияние оказывает материал электродов. Природа металла, как и состояние электродной поверхности, имеет прямое отношение к перенапряжению электродной реакции. С другой стороны, имеется тесная связь природы электродного материала со значением краевого угла на границе раздела фаз «газ — электролит — электрод», определяющего смачиваемость электродной поверхности электролитом. Чем ближе электродный потенциал к потенциалу нулевого заряда материала электрода, тем больше краевой угол и хуже смачиваемость, тем крупнее газовые пузыри и ниже их экранирующий эффект. Все это приводит к уменьшению газонаполнения и снижению напряжения на электролизере.

Цель работы — изучение влияния плотности тока и материала электродов на баланс напряжения ванны электролиза воды, а также на коэффициент газонаполнения электролита; получение сравнительных данных по влиянию материала электродов на потенциал выделения водорода и кислорода в некотором интервале плотности тока.

Методика выполнения работы

В работе используют один из двух типов монополярного электролизера. Приведенный на рис. 25.1 электролизер представляет собой стеклянный прямоугольный или круглый сосуд 1, в котором размещены две одинаковые электродные ячейки 2, 4 прямоугольной формы из винипласта. Внутренние стенки ячеек изготовлены из мипласта и служат, таким образом, диафрагмами. В одну из ячеек помещают анод 3, в другую — катод 5. Ячейки и электроды крепят к крышке из органического стекла, в которой имеются также сквозные пазы для электролитического ключа и отверстие для термометра.

Электролизер другого типа отличается от описанного тем, что в нем специальные катодная и анодная ячейки отсутствуют; пористая диафрагма разделяет электролизер на две части, образуя катодное и анодное пространства. В качестве материала для такого электролизера рекомендуется использовать органическое стекло.

Электроды в обоих случаях гладкие или перфорированные, из стали или никеля (или стальные никелированные). Нерабочая сторона электродов изолирована эпоксидной смолой. Электролитом служит 16—20 %-й раствор NaOH или 25—29 %-й раствор KOH; первый предпочтительнее.

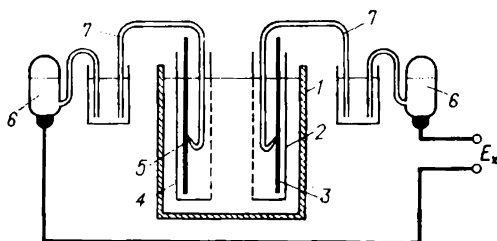


Рис. 25.1. Устройство ванны для электролиза воды с двумя электродными ячейками: 1—стеклянный корпус; 2—анодная ячейка; 3—катод; 4—катодная ячейка; 5—анод; 6—оксиднортутный электрод сравнения; 7—электролитический ключ с капилляром

При работе со щелочью необходимо соблюдать осторожность. При случайном попадании электролита на кожу или в глаза следует немедленно промыть пораженное место водой, затем протереть ватным тампоном, смоченным 2 %-м раствором борной кислоты и снова промыть водой. Удалять электролит из электролизера разрешается только с помощью специального сифона с резиновой грушей.

Электрическая схема установки состоит из двух цепей: поляризующей и измерительной. Гальванометрическую поляризующую цепь собирают в соответствии с *приложением 1*. Вольтметр должен обеспечивать замер напряжения с точностью до второго десятичного знака. Электродом сравнения измерительной цепи (см. рис. 25.1) служит оксиднортутный полуэлемент с раствором щелочи той же концентрации, что и в электролизере.

При измерении электродного потенциала капилляр электролитического ключа должен быть плотно прижат к центру погруженной части электрода; для достижения стационарного значения потенциала требуется выдержка в течение 1 мин. Падение напряжения в диафрагме определяют непосредственным замером. Для этого к середине диафрагмы с разных сторон строго один против другого вплотную подводят два электролитических ключа. Другие концы ключей ведут к электродам сравнения, которые с учетом полярности подсоединяют к электронному вольтметру. Если в электролизере две диафрагмы (катодная и анодная), измерять падение напряжения в каждой из них нет необходимости, достаточно полученный результат удвоить.

Аналогичным образом находят падение напряжения в электролите с той разницей, что капилляры ключей прижаты к симметричным центральным точкам электродов; этот вариант измерительной схемы показан на рис. 25.1. При подобном расположении капилляров, естественно, замеряется суммарное падение напряжения в электролите и в одной или двух диафрагмах, в зависимости от конструкции электролизера. Зная падение напряжения в диафрагмах, находят искомое падение напряжения в электролите.

Таблица 25.1

Данные измерения составляющих баланса напряжения

Материал электрода	Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Напряжение на электролизере, В	Потенциалы относительно электрода сравнения, мВ		Потенциалы относительно нормального водородного электрода, мВ		Падение напряжения, мВ	
				катод	анод	катод	анод	диафрагма	электролит

Таблица 25.2

Баланс напряжения для различной плотности тока

Составляющая баланса	Численное значение составляющей при $I_1 =$		Численное значение составляющей при $I_2 =$	
	В	%	В	%

Данные, полученные в результате непосредственных замеров, заносит в табл. 25.1.

На основании данных табл. 25.1 составляют балансы напряжения при значениях плотности тока, указанных в задании, и результаты записывают в табл. 25.2.

Одной из составляющих баланса является разность равновесных (если рассчитывают и электродные перенапряжения) или рабочих потенциалов, но не отдельно катодный и анодный потенциалы. Значения E_a и E_k относительны и с точки зрения оценки вклада в баланс напряжения не имеют реального смысла.

Для приведения электродных потенциалов к водородной шкале требуется рассчитать потенциал оксиднортутного электрода сравнения при данной концентрации электролита:

$$E_{оп} = 0,098 - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{ОН^-}.$$

Например, при использовании в качестве электролита 16 %-го раствора гидроксида натрия, что отвечает 4,7 М раствору NaOH с коэффициентом активности 0,98, равновесный потенциал при 18—22 °С составит 0,060 В.

Опыт 1. Изучить влияние плотности тока на баланс напряжения электролизера и коэффициент газонаполнения электролита.

Опыт проводят при трех значениях плотности тока, например 100, 300 и 500 А/м². Температура комнатная. Используют сначала стальные никелированные гладкие электроды, потом — перфорированные. Замена гладких электродов перфорированными должна отразиться на балансе напряжения и, в частности, на коэффициенте газонаполнения K_g .

Опыт 2. Изучить влияние материала электродов на баланс напряжения электролизера.

Используют следующие комбинации гладких электродов: никелевый анод — стальной катод; стальной анод — никелевый катод; никелевый анод — стальной кобальтированный катод.

В каждом случае измеряют потенциалы электродов при плотностях тока 50, 100, 150 и т. д., до 500 А/м². Баланс напряжения, включая коэффициент газонаполнения K_g , находят при одном или нескольких из указанных значений плотности тока и результаты записывают в табл. 25.2. Кроме того, по данным опытов на одном графике строят поляризационные кривые «потенциал катода (анода) — плотность тока».

РАБОТА 26. УТЕЧКА ТОКА В БИПОЛЯРНОЙ ВАННЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Введение

Утечка тока, т. е. появление в системе так называемых *блуждающих токов*, достаточно часто встречающееся явление в электрохимическом производстве. Серийное расположение монополярных электролизеров с централизованным подводом электролита и общим коллектором предопределяет появление параллельных электрических цепей. Однако в биполярных электролизерах утечки тока особенно велики. Этому способствуют малые размеры электролизных ячеек и их предельно близкое взаимное расположение, а также высокое общее напряжение на электролизере. По мере ухудшения изоляции корпуса электролизной ванны от земли блуждающие токи усиливаются.

На рис. 26.1 показана схема, поясняющая причины возникновения утечки тока I_y на примере системы катодных ячеек биполярной электролизной ванны. Все ячейки сообщаются между собой через систему подачи циркулирующего электролита. Она состоит из канала, идущего вдоль электролизера, от которого к каждой ячейке отходит питающий штуцер. Кроме того, ячейки соединяются одна с другой газовыми каналами, которые частично заполнены электролитом. Таким образом, путь блуждающих токов проходит как по каналу для подвода электролита

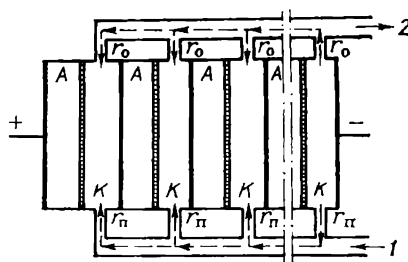


Рис. 26.1. Схема путей утечки тока в системе катодных ячеек биполярного электролизера:

1 — магистраль подвода питающего электролита со штуцерами; 2 — магистраль отвода газожидкостной эмульсии со штуцерами; А — анодная ячейка; К — катодная ячейка

к ячейкам, так и по каналам (кислородному и водородному) отвода газожидкостной эмульсии из ячеек.

Утечка тока определяется разностью потенциалов между разноименными электродами в любом их сочетании, а также электрическим сопротивлением электролита, заполняющего каналы и штуцеры, по которым проходит блуждающий ток. Поэтому на различных участках питающие и отводящие магистрали биполярного электролизера значения утечки тока неодинаково. В общем случае оно тем выше, чем больше ячеек в электролизере, и заметно влияет на выход по току водорода, снижая его в отдельных ячейках на 3—8 %.

Среди технологических и конструктивных факторов, влияющих на утечку тока, важное значение имеет внутреннее сечение циркуляционных каналов и каналов-коллекторов для отвода газожидкостной эмульсии и в еще большей степени — сечение штуцеров. Именно электрическое сопротивление электролита в штуцерах r_n и r_o (рис. 26.1) лимитирует утечку тока, которая тем ниже, чем длиннее штуцер и меньше его внутренний диаметр.

Утечка тока усиливается по мере повышения температуры из-за возрастания удельной электрической проводимости электролита. Аналогичное влияние оказывает давление, повышение которого уменьшает газонаполнение, что также ведет к возрастанию фактического значения электрической проводимости электролита.

Допущение о том, что утечка тока происходит только через электролит, редко оправдывается на практике. Чаще всего в электрические цепи блуждающих токов включаются металлические детали электролизера (секции каналов, штуцеры, диафрагменные рамы и др.). В этом случае утечка тока усиливается. Детали, находящиеся в пределах электролизной ячейки, начинают работать как моно- или биполярно включенный электрод. В результате не только дополнительно снижается выход

по току кислорода и водорода, но и происходит взаимное загрязнение газов.

Моделирование в лабораторных условиях появления утечки тока при работе с монополярной ванной представляется сложной задачей. Такую возможность, однако, предоставляет биполярная ванна. Предлагаемая в работе лабораторная модель позволяет не только непосредственно наблюдать сам факт утечки тока, но и регулировать в широких пределах его значение. Источник утечки тока создается при этом искусственно; достаточно лишь образовать щель между нижним торцом электрода и дном электролизера.

Электрохимическое поведение биполярного электрода отличается своеобразием. При включении тока одна сторона электрода становится катодной и на ней протекает реакция восстановления молекул воды до водорода, другая сторона — анодной и на ней образуется кислород. Таким образом, суммарный скачок потенциала между приэлектродными слоями электролита составляет разность потенциалов анода и катода и может достигать 2,3 В и выше. При этом падение напряжения в самом электроде остается ничтожно малым.

В связи с изучением особенностей работы фильтр-прессной ванны электролиза воды представляется важным снять опытным путем баланс напряжения биполярного электролизера. Закономерности влияния различных факторов на составляющие баланса напряжения изложены в предыдущей работе. Там же даны необходимые методические указания, которые окажутся полезными и при выполнении этой работы.

Цель работы — изучение условий появления утечки тока в биполярном электролизере; нахождение зависимости между значением утечки тока и плотностью тока, а также размером зазора между краем электрода и дном ванны; определение опытным путем баланса напряжения биполярной ванны электролиза воды.

Методика проведения работы

Электрическая схема установки приведена в *приложении 1*, устройство электролизера показано на рис. 26.2. Лабораторный электролизер с биполярными электродами имеет прямоугольный корпус *1* из органического стекла с размерами $300 \times 160 \times 160$ мм. В продольных стенках корпуса расположены узкие пазы глубиной порядка 10 мм, в которые плотно вдвигаются четыре металлических электрода *2, 4, 5* и три гладкие мипластовые диафрагмы *3*. Два крайних электрода, к которым подведен ток, работают монополярно, а два средних — биполярно. Крайние электроды изолированы с нерабочей стороны эпоксидной смолой.

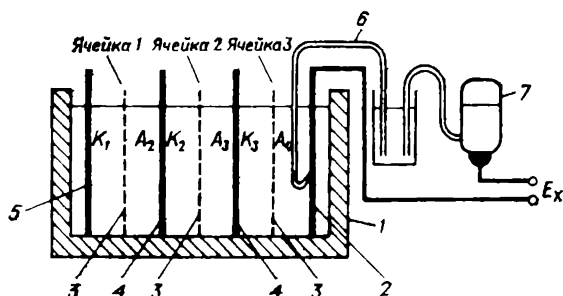


Рис. 26.2. Устройство биполярного электролизера:

1—корпус из органического стекла; 2—никелевый анод; 3—мипластовая диафрагма; 4—биполярный электрод; 5—стальной катод; 6—электролитический ключ с капилляром; 7—оксиднортутный электрод сравнения

Вдоль продольного борта электролизера расположена штанга, по которой свободно перемещаются держатели электролитических ключей в виде зажимов типа «аллигатор». С помощью стопорного винта каждый держатель может быть закреплен в любой точке штанги против любой из ячеек электролизера. Ключ при замере потенциала легко фиксируется зажимом так, чтобы капилляр ключа оказался плотно прижатым к поверхности электрода или диафрагмы. Другой конец ключа опущен в промежуточный стакан, связанный жидкостным мостиком с оксиднортутным полужелезом.

Измерение электродных потенциалов, а также падения напряжения в электролите и диафрагме производят так же, как и в работе 25.

Для нахождения утечки тока и расчета I_y применяют два метода. Первый метод — графический и основан на сравнении поляризационных кривых электрода без утечки и при наличии утечки тока. Второй метод предусматривает использование двоярного биполярного электрода и позволяет находить I_y с помощью амперметров.

Ход работы по изучению утечки тока следующий. Электроды в электролизере размещают таким образом, чтобы среди них по крайней мере два (один — биполярный, другой — монополярный) были из одного и того же материала и имели одинаково обработанную поверхность. Рекомендуется следующее чередование электродов: стальной (катод) — никелевый (биполярный) — стальной (биполярный) — никелевый (анод); в этом случае имеются две пары одинаковых электродов, что позволяет провести два параллельных определения.

В первой стадии работы электроды должны быть плотно вдвинуты в пазы электролизера. Снимаются поляризационные кривые одной полярности на обоих стальных и обоих никелевых электродах. Кривые «потенциал — ток» на каждой паре

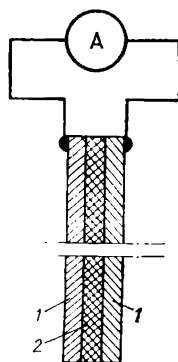
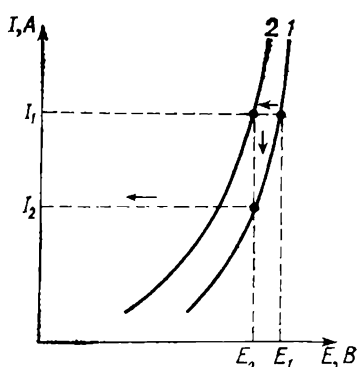


Рис. 26.3. Поляризационные кривые биполярного электрода, позволяющие рассчитать утечку тока:

1—без утечки тока; 2—с утечкой тока

Рис. 26.4. Устройство сдвоенного электрода для измерения утечки тока:

1—металлическая пластина; 2—изоляционная прокладка

электродов должны быть достаточно близки, что будет свидетельствовать об отсутствии неплотностей между электродами и корпусом электролизера, вызывающих утечку тока.

Затем один из биполярных электродов выдвигают так, чтобы у дна электролизера образовалась щель заданного размера, и поляризационную кривую снимают повторно. Теперь часть тока пойдет через электролит, минуя электрод, и фактическая плотность тока окажется ниже. Поэтому повторная поляризационная кривая сместится в область менее отрицательных потенциалов для катодной стороны и менее положительных потенциалов для анодной стороны электрода. Заметим, что незначительным уменьшением рабочей площади поверхности электрода в этом случае можно пренебречь. Точно так же поступают с другим биполярным электродом.

Значение утечки тока находят следующим образом. Предположим, что обе катодные кривые биполярного электрода разместились так, как показано на рис. 26.3. Тогда потенциал E_2 фактически должен отвечать току не I_1 , а I_2 поскольку смещение кривой 1 в положение 2 вызвано только изменением токовой нагрузки. Поэтому ток утечки должен быть равен разности $I_y = I_1 - I_2$.

Графический метод прост, однако точность его относительно невелика. Метод сдвоенного электрода значительно чувствительнее, так как позволяет непосредственно измерять ток, проходящий через биполярный электрод. С этой целью электрод изготавливают так, как показано на рис. 26.4. Он состоит из двух тонких металлических пластин 1, надежно изолированных друг от друга полиэтиленовой или иной тонкой щелочестойкой

прокладкой 2. Электрод должен свободно вдвигаться в пазы корпуса электролизера, поэтому общая толщина сдвоенного электрода не должна превышать толщину обычного биполярного электрода. Электрический контакт между составными частями электрода осуществляется через металлический проводник, припаянный концами к верхнему краю каждой пластины. В цепь проводника включен амперметр. Таким образом, ток, идущий через биполярный электрод, фиксируется непосредственно и непрерывно.

Выдвигая сдвоенный электрод из пазов, с помощью пластмассовых вкладышей различной толщины устанавливают точно фиксируемые зазоры между нижним краем электрода и дном электролизера. Если в исходном состоянии через сдвоенный электрод шел ток I_1 , а после образования щели — I_2 , то утечка тока составит разность этих величин.

В качестве электролита в работе используют 16 %-й раствор NaOH; растворы KOH как обладающие более высокой электрической проводимостью применять нежелательно.

При работе со щелочью следует соблюдать осторожность. При случайном попадании электролита на кожу или в глаза пораженное место немедленно промывают водой, затем протирают ватным тампоном, смоченным 2 %-м раствором борной кислоты, и снова промывают водой. Удаляют электролит из электролизера с помощью специального сифона, снабженного резиновой грушей.

В а р и а н т 1. Влияние плотности тока и размера зазора между электродом и дном электролизера на утечку тока в биполярном электролизере

Опыт 1. Определить утечку тока графическим методом.

В интервале плотностей тока 50—500 А/м² снимают анодные зависимости «потенциал — ток» на никелевых электродах и аналогичные катодные зависимости на стальных электродах. Затем биполярные электроды выдвигают на 10 мм (зазор фиксируют пластмассовым или стеклянным Г-образным стержнем) и поляризационные кривые снимают повторно. Измерения повторяют при зазоре 25 мм. Данные измерений записывают в табл. 26.1, в которой буквами *K* и *A* обозначают катод и анод каждой ячейки, а индекс соответствует порядковому номеру электрода (см. рис. 26.2).

Опыт 2. Определить утечку тока методом сдвоенного электрода.

Работу выполняют с никелевым или стальным сдвоенным электродом при фиксируемых зазорах 5, 10 и 25 мм. Ток измеряют при последовательном увеличении плотности тока от 50 до 500 А/м² через каждые 50 А/м². Полученные данные записывают в табл. 26.2.

Т а б л и ц а 26.1

Опытные данные поляризационных измерений

Материал электрода и размер зазора	Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Потенциалы электродов относительно электрода сравнения, мВ						Напряжение на ячейках, В			Напряжение на электролизере (общее), В
			К ₁	А ₂	К ₂	А ₃	К ₃	А ₄	1	2	3	

Т а б л и ц а 26.2

Опытные данные, полученные методом сдвоенного электрода

Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Ток (А) биполярного электрода при размере зазора, мм				Утечка тока (А) при размере зазора, мм			
		0	5	10	25	0	5	10	25

По данным табл. 26.2 строят графики зависимости «утечка тока — размер зазора» для ряда значений плотности тока и «утечка тока — ток» при различных зазорах. Эти данные позволяют провести обсуждение полученных результатов. В частности, представляет интерес сравнить значения утечки тока, найденные различными методами в одинаковых условиях электролиза.

В а р и а н т II. Определение баланса напряжения биполярного электролизера

Методика определения баланса напряжения приведена в работе 25. Предлагается следующее распределение электродов:

Т а б л и ц а 26.3

Баланс напряжения биполярного электролизера

Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Ячейка 1			Ячейка 2			Ячейка 3			U _{расч}	U _{опыт}
		E _к	$\Delta U_{эл} + \Delta U_{д}$	E _а	E _к	$\Delta U_{эл} + \Delta U_{д}$	E _а	E _к	$\Delta U_{эл} + \Delta U_{д}$	E _а		

стальной (катод) — никелевый (биполярный) — стальной кобальтированный (биполярный) — никелевый (анод). Полный баланс напряжения электролизера снимают при плотностях тока 50, 100 и 200 А/м². Исходные данные поляризационных измерений содержатся в табл. 26.1. Данные измерений составляющих баланса напряжения записывают в табл. 26.3.

Для краткости записи падение напряжения в электролите $\Delta U_{\text{эл}}$ и диафрагме $\Delta U_{\text{д}}$ дано суммарно. В двух последних графах записывают напряжение на электролизере, полученное расчетным путем как сумма всех составляющих на ячейках 1, 2 и 3 ($U_{\text{расч}}$), и напряжение, измеренное непосредственно ($U_{\text{опыт}}$).

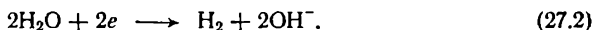
РАБОТА 27. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА И ЩЕЛОЧИ

Введение

При электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов (натрия или калия) на аноде происходит разряд хлорид-ионов с выделением хлора:



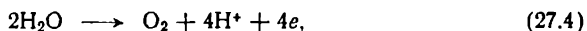
на твердом катоде — выделение водорода:



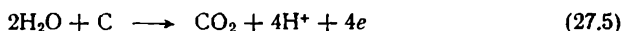
Суммарный процесс в случае получения хлора, щелочи и водорода описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Побочными реакциями на аноде являются: при использовании в качестве анода ОРТА



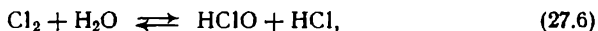
при использовании графитового анода



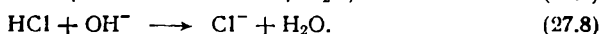
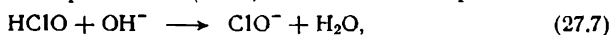
и отчасти — реакция (27.4).

Для разделения продуктов электролиза используют пористую диафрагму, предотвращающую смешение католита и анолита, хлор-газа и водорода, однако образующиеся в катодном пространстве ионы гидроксила будут мигрировать через диафрагму к аноду, вызывая нежелательные процессы.

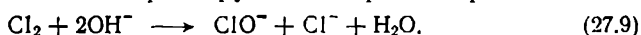
Растворенный в анолите хлор подвергается гидролизу с образованием хлорноватистой и хлороводородной кислот:



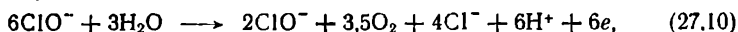
проникшие в анолит ионы OH^- нейтрализуют образовавшиеся кислоты, и равновесие реакции (27.6) смещается вправо:



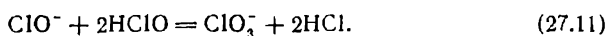
Кроме того, ионы OH^- реагируют с хлором по реакции:



Гипохлорит-ионы могут окисляться на аноде:



а также в объеме анолита вступать в химическую реакцию с хлорноватистой кислотой:



Протекание нежелательных побочных процессов (27.4—27.11) приводит к уменьшению выхода по току целевых продуктов.

Поэтому в современных хлорных электролизерах с фильтрующей диафрагмой осуществляется непрерывная подача раствора хлорида в анодное пространство, фильтрация его через диафрагму и вывод из катодного пространства в виде смеси щелочи с хлоридом. Таким образом, поток электролита направлен навстречу миграции ионов OH^- , что затрудняет проникновение щелочи в анолит и протекание побочных процессов.

Выход по току (ВТ) хлора зависит от концентрации NaCl в анолите, плотности тока, температуры и pH анолита, наличия кислородсодержащих ионов (например, SO_4^{2-}), скорости противотока, которая выбирается с учетом плотности тока и должна быть такой, чтобы степень разложения не превышала значение 0,5—0,55.

Щелочь, получаемая в диафрагменном электролизере, содержит большое количество хлорида натрия. Для производства щелочи с малым содержанием NaCl можно использовать метод с ртутным катодом и мембранный метод.

Достоинством последнего является его экологическая чистота.

На рис. 27.1 показана схема электролиза NaCl с катионообменной мембраной, проницаемой для ионов Na^+ , но препятствующей переходу Cl^- -ионов в катодное пространство из анодного.

В расчете на $1F$ электричества из анолита в католит мигрирует t эквивалентов Na^+ , где t — число переноса ионов натрия, а из католита в анолит мигрирует $(1 - t)$ эквивалентов OH^- -ионов, для нейтрализации которых в анолит вводится эквивалентное количество HCl . В католит постоянно подается вода для получения щелочи требуемой концентрации.

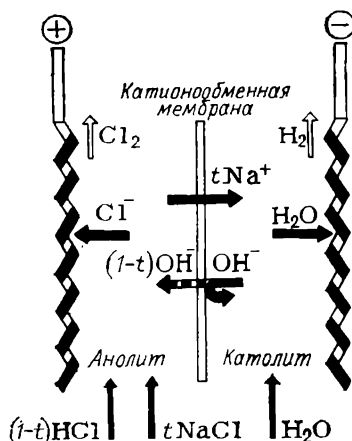


Рис. 27.1. Схема электролиза с ионообменной мембраной

Поскольку ионообменная мембрана подвергается действию такого сильного окислителя, как Cl_2 , она должна иметь высокую химическую стойкость. Этому требованию отвечают мембраны, в которых матрицей ионита является перфторированный полимер с $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{COO}^-$ фрагментами в качестве ионогенных групп.

В современных хлорных электролизерах широко используют аноды из титана с активным покрытием, состоящим из смеси оксидов рутения и титана — ОРТА.

Цель работы — изучение изменения выхода по току хлора и щелочи, концентрации хлорида и щелочи, а также состава газов в зависимости от условий электролиза.

Методика проведения работы

Опыты проводят по одному из двух вариантов. В обоих случаях на основании полученных данных необходимо составить баланс количества электричества, что позволяет выяснить расход его на полезную работу и потери, вызванные протеканием побочных процессов. Кроме того, необходимо рассчитать выход по току хлора и щелочи, степень разложения NaCl , а также удельный расход электроэнергии.

Приходной статьей баланса тока является количество электричества, прошедшее через электролизер. Оно определяется расчетным путем по массе катода кулонометра.

Расходными статьями баланса являются:

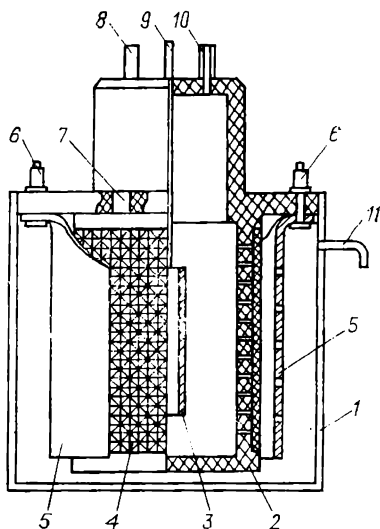
1) основной процесс — получение Cl_2 , NaOH и H_2 — по реакции (27.3);

2) побочные процессы — образование NaClO , NaClO_3 , O_2 , а при использовании графитовых анодов кроме указанных побочных продуктов образуется и CO_2 . При составлении баланса учитывают только газообразные продукты.

Расход тока на образование щелочи и хлора вычисляют, используя уравнения образования этих продуктов и зная количество щелочи по результатам анализа. Из уравнений (27.4) и (27.5) видно, что на образование 1 моль O_2 или CO_2 затрачивается $4F$ электричества ($26,8 \cdot 4 \text{ А} \cdot \text{ч}$). На основании газового анализа рассчитывают расход количества электричества на образование O_2 и CO_2 .

Рис. 27.2. Электролизер с проточным электролитом для получения хлора и щелочи:

1—корпус; 2—анодно-катодный блок; 3—анод (ОРТА); 4—асбестовая диафрагма; 5—перфорированные катоды; 6—клеммы токоподвода к катодам; 7—отверстие для отвода водорода; 8—штуцер для подачи рассола; 9—токоподвод к аноду; 10—штуцер для отвода хлора; 11—штуцер для отвода электрощелочов



В а р и а н т I. Электролиз хлорида натрия по методу с фильтрующей диафрагмой

Лабораторная модель электролизера с фильтрующей диафрагмой (рис. 27.2) состоит из двух частей: корпуса электролизера 1 и анодно-катодного (основного) блока 2, выполненного в виде полого цилиндра из органического стекла с отверстиями для протока электролита. Внутри цилиндра закреплен ОРТА 3 с помощью токоподвода 9. Снаружи блока закреплены диафрагма 4 из асбестовой ткани и перфорированные катоды 5 в виде двух сегментов из нержавеющей стали, подвод тока к которым осуществляется через клеммы 6. В верхней части анодно-катодного блока имеются: штуцеры 10 — для отвода хлора и 8 — для подачи рассола в анодное пространство электролизера, а также отверстие 7 — для отвода водорода.

Корпус электролизера представляет собой цилиндрический сосуд из оргстекла или винипласта со сливным штуцером 11. Электролизер включают по схеме, приведенной в *приложении 1*. Блок 2 в нерабочем состоянии помещают в отдельный сосуд, заполненный раствором NaCl.

Порядок работы следующий. Корпус 1 электролизера заполняют отмеренным количеством электролита. Под сливной штуцер 11 устанавливают сосуд-сборник католита (мерный цилиндр). Основной блок 2 осторожно переносят из промежуточного сосуда и помещают в корпус 1. Штуцер 10 соединяют с напорной емкостью с раствором NaCl. Раствор пропускают через электролизер со скоростью, обеспечивающей сохранение постоянного уровня анолита. Скорость регулируют с помощью крана напорной емкости. Ток включают только после того, как уровень станет постоянным. Значение тока указывает преподаватель, исходя из габаритной анодной плотности тока 0,9—1,4 кА/м².

Пробы католита и анодного газа отбирают на анализ через 30—40 мин после включения тока. Опыты проводят в течение 2—3 ч, анализируя католит и анодные газы 2—3 раза.

Таблица 27.1

Баланс количества электричества

Приход, А·ч	Наименование статьи	Расход	
		А·ч	%
	Образование щелочи Образование: Cl_2 O_2 CO_2 Невязка баланса		

Для титрования отбирают в мерный цилиндр 10 см³ пробы, фиксируя время отбора. Выход по току щелочи рассчитывают из результатов определения содержания NaCl и NaOH по методике, приведенной ниже. Выход по току хлора рассчитывают из результатов газового анализа (см. ниже методику). Время отбора пробы анодного газа фиксируют.

Опыты с определением выхода по току хлора и щелочи проводят в электролитах, содержащих 310 г/дм³ NaCl (опыт 1) и

Таблица 27.2

Состав газообразных продуктов электролиза

Номер пробы газа	Время отбора пробы хлор-газа, мин	Объемная доля в анодном газе, %		
		Cl_2	O_2	CO_2

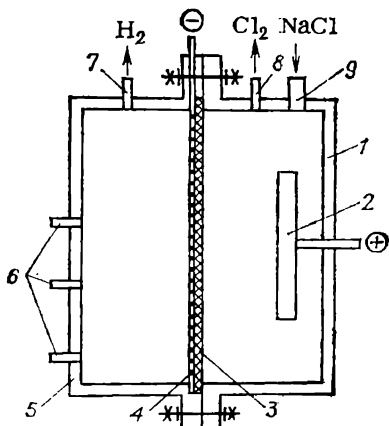
Таблица 27.3

Данные измерений при электролизе с проточным электролитом

Время от начала опыта, ч	Объем электролита, см ³		Площадь анода, м ²	Плотность тока, А/м ²	Ток I, А	Катод кулонометра			Количество прошедшего электричества, А·ч	Напряжение на электролизере, В	Масса NaOH, г		Выход по току, %	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	
	катодное пространство	анодное пространство				масса до опыта, г	масса после опыта, г	приращение массы, г			теоретическое значение	практическое значение		щелочи	хлора

Рис. 27.3. Схема диафрагменного электролизера с плоскопараллельными вертикальными электродами:

1—анодная камера; 2—анод (графит или ОРТА); 3—асбестовая диафрагма; 4—сетчатый катод; 5—катодная камера; 6—штуцеры для вывода электрощелоков, позволяющие регулировать уровень католита; 7, 8, 9—штуцеры для отвода водорода, хлора и подачи раствора NaCl



200 г/дм³ NaCl (опыт 2). Данные измерений и полученные результаты записывают в табл. 27.1—27.3.

После окончания опыта перекрывают подачу рассола из напорной емкости, выключают ток. Отсоединяют анодно-катодный блок от напорной емкости и переносят в отдельную емкость. Измеряют объем католита и анолита и отбирают пробы для анализа.

В качестве лабораторной модели диафрагменного электролизера может быть использована конструкция с плоскопараллельными вертикальными электродами (рис. 27.3) или с горизонтальным расположением диафрагмы.

В а р и а н т II. Электролиз хлорида натрия в электролизере с ионообменной мембраной

Лабораторная модель (рис. 27.4) электролизера для получения хлора и щелочи представляет собой стеклянный сосуд 1 с крышкой 6 из оргстекла с отверстием, в которое вставляется анодный блок. Анодный блок состоит из титанового стакана 3 с отверстием для мембраны 4, которая закрепляется и герметизируется с помощью фторопластовой втулки 9 и титановой крышки 8 в виде накидной гайки. Внутри анодного блока находится перфорированный анод 5 (ОРТА).

Анодное пространство, образованное втулкой 9 и мембраной 4 (МФ-4 СК), герметизировано с помощью крышки 10, в которой имеются два штуцера (для заполнения рассолом 11 и отвода хлора 13) и отверстие для закрепления титанового токоподвода 12. Катод 2 в виде двух перфорированных сегментов из нержавеющей стали крепится к крышке 6 клеммами 7.

Корпус электролизера заполняют раствором NaOH с концентрацией 0,1—0,5 моль/дм³, объем которого замеряют. Анодное пространство заполняют отмеренным количеством рассола, штуцер 11 герметично закрывают, электролизер включают по схеме (см. приложение 1) и пропускают ток, исходя из габаритной анодной плотности тока 1 кА/м². Опыт проводят 3—4 ч.

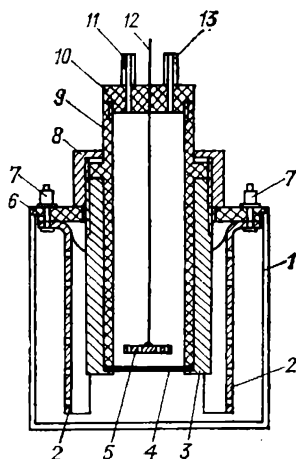


Рис. 27.4. Электролизер с ионообменной мембраной для получения хлора и щелочи:

1—корпус; 2—перфорированные катоды; 3—титановый стакан; 4—ионообменная мембрана; 5—перфорированный анод (ОРТА); 6—крышка; 7—клеммы токоподвода к катодам; 8—титановая крышка; 9—фторопластовая втулка; 10—крышка; 11—штуцер для заправки рассолом; 12—токоподвод к аноду; 13—штуцер для отвода хлора

Через каждый час ток выключают и определяют количество прошедшего электричества по привесу катода кулонометра; отбирают также пробу католита для анализа на содержание щелочи и хлорида (см. ниже методику). Выход по току NaOH рассчитывают по формуле:

$$ВТ_{NaOH} = (c_{NaOH} V_{кат} / m_{NaOH}) \cdot 100.$$

Здесь c_{NaOH} — концентрация NaOH, определенная по анализу, моль/дм³; $V_{кат}$ — объем католита, дм³; m_{NaOH} — теоретическое количество NaOH, моль.

Затем вновь включают ток и собирают анодные газы в бюретку; время отбора газа фиксируют. Анализ газовой смеси на содержание Cl₂ и O₂ и расчет выхода по току проводят по методике, описанной ниже. Результаты опытов записывают в табл. 27.1, 27.2 (см. вариант I) и табл. 27.4.

Опыты с определением выхода по току хлора и щелочи проводят при указанных выше условиях в электролитах следующего состава: 30 г/дм³ NaCl (опыт 1), 300 г/дм³ NaCl + HCl (раствор с pH 2,5—3) (опыт 2), 200 г/дм³ NaCl (опыт 3).

Для электролиза хлорида натрия с ионообменной мембраной можно применять электролизер фильтр-прессной конструкции с рамами круглого или прямоугольного сечения (рис. 27.5). В процессе электролиза циркуляцию анолита и католита осуществляют насосами.

Таблица 27.4

Данные определения выходов по току

Номер замера	Ток, А	Напряжение, В	Промежуток времени, ч	Определение NaCl в католите			Концентрация NaOH в католите, c_{NaOH} , моль/дм ³	$ВТ_{NaOH}$, %	$ВТ_{Cl_2}$, %
				объем 0,1 М раствора AgNO ₃ , см ³	объем электролита для титрования, см ³	c_{NaCl} , моль/дм ³			

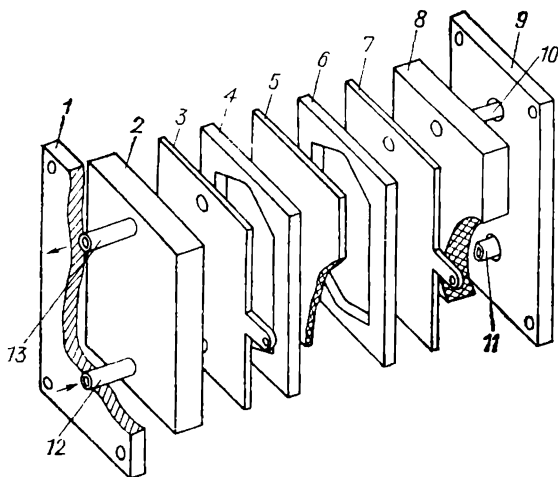


Рис. 27.5. Схема фильтр-прессного мембранного электролизера:

1, 9—стяжные плиты; 2, 8—концевые плиты со штуцерами; 3—анод; 4—анодная рама; 5—ионообменная мембрана; 6—катодная рама; 7—катод; 10, 11—штуцеры для циркуляции католита; 12, 13—штуцеры для циркуляции анолита. Уплотняющие прокладки и стяжные шпильки не показаны

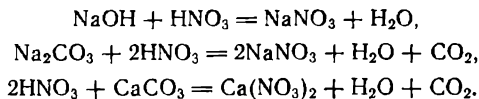
Электролизеры и газоанализатор должны быть установлены в вытяжном шкафу. Во избежание попадания в атмосферу выделяющегося из электролизера хлора его следует барботировать через раствор NaOH.

Анализ электролита и газов

Анализ электролита. В электролите определяют содержание NaCl и NaOH. Пипеткой отбирают 2 см³ католита, переносят в мерную колбу на 100 см³ и разбавляют дистиллированной водой до метки. Из мерной колбы берут две пробы по 20 см³ для определения концентрации NaOH и две пробы по 10 см³ для определения концентрации NaCl.

Определение щелочи. К каждой пробе добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором HCl до исчезновения малинового окрашивания. Рассчитывают содержание щелочи (c_{NaOH} , моль/дм³).

Определение хлорида натрия. Анализ NaCl осложняется тем, что титрованию мешают присутствующие в растворе NaOH и Na₂CO₃. Для устранения этого раствор нейтрализуют 0,1 М HNO₃. Избыток кислоты, также мешающий определению хлорида, нейтрализуют твердым CaCO₃. Происходящие реакции можно выразить следующими уравнениями:



При расчете количества HNO₃ и CaCO₃, необходимых для нейтрализации, исходят из следующих соображений. Согласно реакции для нейтрализации

1 г NaOH требуется:

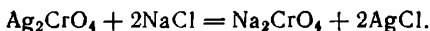
$$\frac{\text{HNO}_3}{\text{NaOH}} = \frac{63}{40} = 1,1575 \text{ г HNO}_3 \text{ или}$$
$$\frac{1,575}{0,0063} = 250 \text{ см}^3 0,1 \text{ М HNO}_3.$$

Концентрация NaOH в катодите в зависимости от продолжительности электролиза изменяется от 0,15 до 1,5 моль/дм³ или от 0,006 до 0,06 г/см³. В 10 см³ пробы для титрования содержится $2 \cdot 10/100 = 0,2$ см³ католита или 0,0012—0,012 г NaOH, для нейтрализации которого требуется 0,30—3,0 см³ 0,1 М HNO₃.

Для нейтрализации 1 см³ 0,1 М HNO₃ требуется:

$$0,0063 \cdot 100/125 = 0,005 \text{ г CaCO}_3.$$

После нейтрализации определяют содержание хлорида. Для этого к раствору добавляют четыре капли индикатора K₂CrO₄ и титруют 0,1 М раствором AgNO₃ при постоянном взбалтывании до исчезновения осадка оранжевого цвета. При титровании образуются осадки AgCl (белого цвета) и Ag₂CrO₄ (оранжевого цвета). AgCl растворим значительно хуже, чем Ag₂CrO₄. Поэтому, пока в растворе содержится NaCl, хромат серебра, полученный в начале титрования, исчезает при перемешивании:

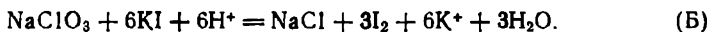
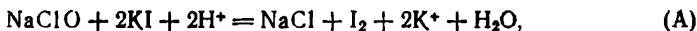


Устойчивый оранжевый осадок появляется лишь тогда, когда весь хлорид натрия прореагирует с AgNO₃. Концентрацию (моль/дм³) NaCl определяют по формуле:

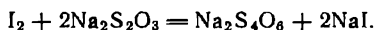
$$c_{\text{NaCl}} = (V_{\text{AgNO}_3} - 0,2) c_{\text{AgNO}_3}/V.$$

Здесь V_{AgNO_3} — объем 0,1 М раствора AgNO₃, израсходованный на титрование, см³; c_{AgNO_3} — концентрация AgNO₃, моль/дм³; V — объем электролита, взятый для титрования (10 см³ раствора или 0,2 см³ электролита), см³; 0,2 — объем 0,1 М раствора AgNO₃, связываемого K₂CrO₄, см³.

Определение гипохлорита и хлората натрия. Определение содержания NaClO и NaClO₃ проводят иодометрическим методом, основанным на окислении иодида калия:



Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



При сравнении реакций (А) и (Б) видно, что в первом случае реакция может протекать в слабнокислой среде, тогда как во втором случае необходим избыток кислоты. Поэтому NaClO определяют в уксуснокислой среде, а NaClO₃ — в солянокислой.

Отбирают по 10—20 см³ католита пипеткой и переносят в две конические колбы на 250 см³, прибавляют по 10 см³ раствора KI (10 %). Для анализа NaClO в одну из колб приливают 10 см³ ледяной CH₃COOH, закрывают пробкой и оставляют на 10—15 мин в темном месте. Выделившийся иод титруют 0,05 М раствором тиосульфата до перехода коричневой (желтой — при малом содержании активного хлора) окраски в слабо-желтую. Добав-

ляют 0,5 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора. Концентрацию (г/дм³) NaClO определяют по формуле:

$$c_{\text{NaClO}} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 0,00186 \cdot 1000/V.$$

Здесь $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем точно 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, см³; 0,00186 — масса NaClO, эквивалентная 1 см³ 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; V — объем раствора, взятый для анализа, см³.

В колбу с пробой для анализа NaClO_3 приливают 20 см³ HCl (плотность 1,19 г/см³), закрывают колбу и оставляют на 10—15 мин в темном месте. Выделившийся иод титруют 0,05 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода окраски в слабо-желтую. Прибавляют 0,5—1 см³ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Если в электролите содержится NaClO, то он оттитровывается вместе с NaClO_3 . В этом случае концентрацию (г/дм³) NaClO_3 рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{NaClO}_3} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 0,00089 \cdot 1000}{V} - 0,48c_{\text{NaClO}}.$$

Здесь $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем точно 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, см³; 0,00089 — масса NaClO_3 , эквивалентная 1 см³ 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; V — объем раствора, взятый для анализа, см³; c_{NaClO} — концентрация NaClO, найденная в предыдущем анализе; 0,48 — коэффициент пересчета NaClO в NaClO_3 .

Из данных, полученных по варианту I, рассчитывают выход по току NaOH по формуле:

$$\text{BT} = c_{\text{NaOH}} \omega F \cdot 100/I.$$

Здесь c_{NaOH} — концентрация NaOH, моль/дм³; ω — скорость вытекания католита из электролизера, дм³/ч; I — сила тока, А.

Степень разложения K (отношение числа молей NaCl, превратившихся в щелочь, к числу молей NaCl, поступивших на электролиз) определяют по формуле:

$$K = 1,46c_{\text{NaOH}}^K / (1,46c_{\text{NaOH}}^K + c_{\text{NaCl}}^K).$$

Здесь c_{NaOH}^K и c_{NaCl}^K — соответственно концентрации NaOH и NaCl в католите, г/дм³; 1,46 — теоретическое количество NaCl, необходимое для получения 1 г NaOH [согласно стехиометрии уравнения (27.3)], г.

Поскольку степень разложения зависит от скорости подачи рассола на электролиз и концентрации NaCl в рассоле, она может быть также определена по формуле:

$$K = 1,46 / (V_p c_{\text{NaCl}}^p).$$

Здесь V_p — объем рассола на 1 г выработанного NaOH (расходный коэффициент по рассолу), дм³; c_{NaCl}^p — концентрация NaCl в рассоле, г/дм³.

Анализ газа на содержание Cl_2 , CO_2 и O_2 и расчет выхода по току хлора. Для анализа газа используют аппарат Орса. Три поглотительных сосуда содержат следующие растворы: гипосульфит натрия (для определения Cl_2), 33 %-й раствор KOH (для поглощения CO_2) и щелочной раствор пирогаллола (для поглощения O_2). Необходимо строго соблюдать последовательность определения компонентов газовой смеси: сначала поглощают Cl_2 , затем — CO_2 и O_2 . Нарушение этой последовательности приведет к ошибочным

результатам, так как щелочной раствор пирогаллола поглощает и CO_2 , а раствор КОН — хлор. Анодный газ из сборника необходимо переводить в сосуды для определения Cl_2 и CO_2 не менее 6 раз, а в сосуд для определения O_2 — не менее 12 раз.

Газ отбирают из электролизера в бюретку, нижний конец которой опущен в сосуд, заполненный насыщенным раствором NaCl , с помощью шланга, один из концов которого помещен под бюретку, а второй соединен с анодным пространством электролизера. Пузырьки газа вытесняют жидкость из бюретки. Определяют время отбора газа. Когда в бюретке будет собрано 80—90 см^3 газа, шланг из-под бюретки удаляют, открывают верхний кран бюретки и с помощью уравнильной склянки засасывают газ в измерительную бюретку газоанализатора, которая предварительно заполнена насыщенным раствором NaCl .

Жидкость во всех поглотительных сосудах с помощью уравнильной склянки предварительно должна быть установлена на уровне меток капилляров, которые служат для сообщения с распределительной гребенкой. Распределительная гребенка перед анализом должна быть освобождена от воздуха. Для этого через нее пропускают 15—20 см^3 анализируемого газа и выпускают в атмосферу. После окончания поглощения газов объем каждого из них измеряют при равных уровнях жидкости в измерительной бюретке и уравнильной склянке. Объемы (см^3) газов вычисляют по формулам:

$$V_{\text{Cl}_2, \text{ан}} = V_0 - V_1; \quad V_{\text{CO}_2, \text{ан}} = V_1 - V_2; \quad V_{\text{O}_2, \text{ан}} = V_2 - V_3.$$

Здесь V_0 — объем газа, взятый на анализ; V_1 — объем газа, оставшийся после поглощения Cl_2 ; V_2 — объем газа, оставшийся после поглощения CO_2 ; V_3 — объем газа, оставшийся после поглощения O_2 .

При выполнении анализа поглотительные растворы не должны попадать в гребенку или в измерительную бюретку.

Выход по току хлора рассчитывают на основании результатов истинного анализа газа, полученных за вычетом воздуха, попадающего в хлор-газ из анодного пространства электролизера. Пересчет на безвоздушную смесь производят с учетом того, что в воздухе на 3,76 объема N_2 приходится 1 объем O_2 . Тогда:

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{V_{\text{Cl}_2, \text{ан}} \cdot 100}{100 - [(V_{\text{N}_2}/3,76) + V_{\text{N}_2}]}; \quad V_{\text{O}_2} = \frac{[V_{\text{O}_2, \text{ан}} - (V_{\text{N}_2}/3,76)] \cdot 100}{100 - [(V_{\text{N}_2}/3,76) + V_{\text{N}_2}]};$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2, \text{ан}} \cdot 100}{100 - [(V_{\text{N}_2}/3,76) + V_{\text{N}_2}]}.$$

Здесь $V_{\text{Cl}_2, \text{ан}}$, $V_{\text{O}_2, \text{ан}}$, $V_{\text{CO}_2, \text{ан}}$ — объемные доли Cl_2 , O_2 и CO_2 по результатам анализа, %; V_{N_2} — объемная доля оставшегося после анализа газа, %.

Из уравнений (27.1), (27.4) и (27.5) видно, что на образование одного объема O_2 требуется такое же количество электричества, как и на образование двух объемов Cl_2 , а один объем CO_2 получается из одного объема O_2 .

С учетом сказанного, выход по току хлора рассчитывают по формуле:

$$\text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = V_{\text{Cl}_2} \cdot 100 / [V_{\text{Cl}_2} + 2(V_{\text{O}_2} + V_{\text{CO}_2})].$$

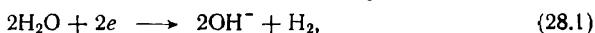
При электролизе хлоридов с ОРТА образование CO_2 по уравнению (27.5) не происходит и выражение для расчета ВТ_{Cl_2} упрощается:

$$\text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = V_{\text{Cl}_2} \cdot 100 / (V_{\text{Cl}_2} + 2V_{\text{O}_2}).$$

РАБОТА 28. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГИПОХЛОРИТА И ХЛОРАТА НАТРИЯ

Введение

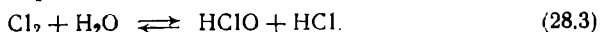
При электролизе водных растворов хлорида натрия без диафрагмы на твердом катоде выделяется водород:



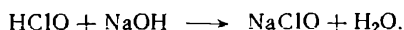
а на аноде — хлор:



Хлор способен реагировать с водой с образованием слабо диссоциированной хлорноватистой кислоты:



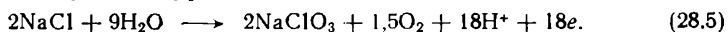
Из уравнения (28.1) следует, что у катода происходит накопление NaOH . Щелочь при отсутствии диафрагмы может реагировать с HClO , образуя хорошо диссоциированную соль — гипохлорит натрия:



По мере накопления в электролите ионов ClO^- увеличивается их перенос к аноду. Так как ионы ClO^- окисляются при менее положительных потенциалах, чем ионы Cl^- , то на аноде наряду с реакцией (28.2) начинает протекать реакция образования хлората натрия:

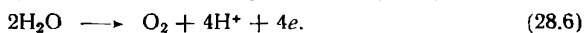


Суммарная реакция, протекающая на аноде, может быть выражена следующим уравнением:



Из $18F$ электричества на образование NaClO_3 затрачивается $12F$, а $6F$ идет на выделение O_2 . Эта часть тока затрачивается бесполезно, так как процесс, протекающий по реакции (28.4), вызывает лишь превращение уже имеющегося в растворе активного кислорода. Следовательно, теоретический выход по току NaClO_3 в этих условиях составит 66,6 %.

Источником появления кислорода в газах может быть не только реакция (28.4), но и анодная реакция (28.6):



Таким образом, при электролизе нейтральных растворов хлоридов натрия без диафрагмы основными продуктами реакций на аноде будут NaClO , NaClO_3 , O_2 и следы Cl_2 . Изменение концентрации и выхода по току указанных продуктов электролиза во времени иллюстрирует рис. 28.1. Если бы кислород при электролизе не выделялся в виде газа, то содержание его

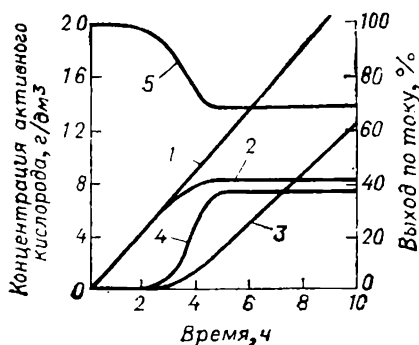
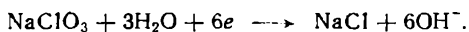
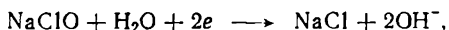


Рис. 28.1. Изменение концентрации и выхода по току кислорода во времени:

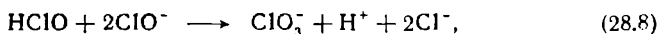
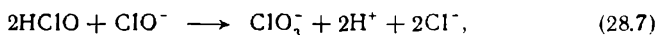
1 — теоретическая концентрация активного кислорода; 2 — концентрация активного кислорода в гипохлорите натрия; 3 — концентрация активного кислорода в хлорате натрия; 4 — выход по току газообразного кислорода; 5 — выход по току активного кислорода, связанного в виде гипохлорита и хлората натрия.

в связанном виде возрастало по прямой 1, которая получена расчетным путем из количества электричества, прошедшего через электролит. В начале электролиза ток расходуется только на образование NaClO (кривая 2) и лишь через некоторое время в электролите начинают появляться заметные количества NaClO_3 (кривая 3). Газообразный кислород в начале процесса выделяется в очень малом количестве (кривая 4), но затем выделение его становится интенсивным. При этом увеличение концентрации NaClO замедляется и вскоре совсем прекращается, а концентрация NaClO_3 повышается. Кривая 5 показывает изменение во времени выхода по току активного кислорода, связанного в виде NaClO и NaClO_3 . Помимо основных процессов на электродах и в объеме раствора протекает ряд побочных реакций. На катоде может происходить восстановление гипохлорита и хлората натрия:



Для предотвращения этого явления в электролит добавляют бихромат натрия или хлорид кальция. По современным представлениям введение бихромата натрия затрудняет адсорбцию ионов ClO^- на поверхности катода, а добавка хлорида кальция вызывает образование на нем пленки гидроксида кальция, играющей роль диафрагмы и препятствующей восстановлению на катоде NaClO .

В электролите могут протекать химические реакции:



которые равновероятны в связи с близкими значениями их констант скоростей.

В настоящее время считается, что при электролизе растворов хлорида натрия NaClO_3 образуется не только по электрохимической, но и по химической реакции. При сравнительно

низких концентрациях гипохлорита, когда скорость его анодного окисления в хлорат по реакции (28.4) определяется скоростью гидролиза хлора (28.3) в диффузионном слое, образование NaClO_3 происходит в основном по химическим реакциям (28.7) и (28.8). При $\text{pH} > 7$ концентрация ClO^- существенно увеличивается у поверхности анода и доля электрохимической реакции в образовании хлората возрастает.

Оптимальным с точки зрения выхода хлората является pH 6,7—6,8; в этих условиях хлорат образуется преимущественно по химическим реакциям с участием ClO^- и HClO , которые при pH 6,7—6,8 присутствуют в растворе в сопоставимых концентрациях. Скорость реакций (28.7) и (28.8) значительно возрастает и при повышении температуры.

Таким образом, при ведении процесса в условиях, способствующих химическому превращению значительной части NaClO в NaClO_3 , существенно снижаются потери тока на образование O_2 по реакции (28.4), а выход по току сильно возрастает.

Цель работы — изучение влияния условий электролиза на выход по току гипохлорита и хлората натрия.

Методика проведения работы

Электролиз проводят в стеклянном цилиндрическом сосуде I с теплообменной рубашкой и пришлифованной крышкой (рис. 28.2). В центре крышки укреплена стеклянная трубка, в которую впаяна гладкая платиновая пластинка площадью

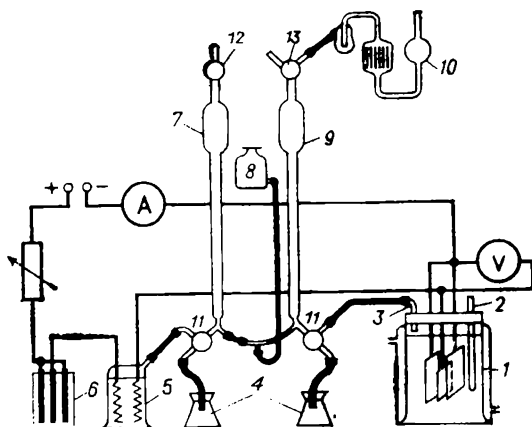


Рис. 28.2. Схема установки для исследования процесса образования гипохлорита и хлората натрия:

1 — электролизер; 2 — трубка для отбора проб электролита; 3 — трубка для вывода газа; 4 — коалесцирующие колоны; 5 — газовый кулонометр; 6 — медный кулонометр; 7 — бюретка для сбора гремучего газа; 8 — уравнительный сосуд; 9 — бюретка для сбора газа из электролизера; 10 — пипетка Гемпеля; 11 — двухпозиционный кран; 12 — однопозиционный кран; 13 — трехпозиционный кран

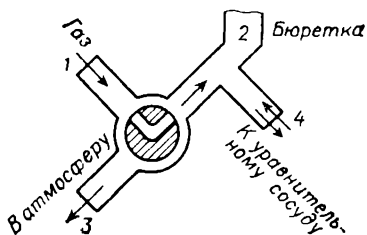


Рис. 28.3. Схема двухпозиционного крана

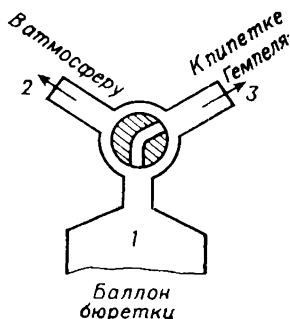


Рис. 28.4. Схема трехпозиционного крана

около 8 см², служащая анодом. По обеим сторонам анода таким же образом закреплены два платиновых катода. Через крышку пропущена стеклянная трубка 2 для отбора проб электролита и газоотводная трубка 3. Во время электролиза трубка 2 должна быть погружена в электролит почти до дна электролизера.

Электролизер включают в электрическую схему последовательно с газовым кулонометром 5, представляющим собой герметически закрытый стеклянный сосуд с двумя никелевыми электродами, заполненный 10 %-м раствором щелочи. Газы, выделяющиеся из кулонометра и электролизера во время опыта, через систему газоотводных трубок и двухпозиционных кранов 11 собирают в две газовые бюретки 7 и 9, соединенные с общим уравнительным сосудом 8.

На рис. 28.3 показано схематическое изображение двухпозиционного крана 11. В положении 1—2 газ из электролизера поступает в бюретку, в положении 1—3 газ, минуя бюретку, уходит в атмосферу. Правильность установки крана в положении 1—3 контролируется пузырьками газа, проходящими из газоотводных трубок 3 сквозь слой воды, налитой в колбы 4 (см. рис. 28.2).

В верхней части бюретки 7 для сбора гремучего газа имеется однопозиционный кран 12, который открывают при заполнении бюретки водой, а в верхней части бюретки 9 для сбора газа из электролизера — трехпозиционный кран 13.

Схема трехпозиционного крана 13 представлена на рис. 28.4. При заполнении бюретки 9 водой кран ставят в положение 1—2, при переводе газа из бюретки в пипетку Гемпеля 10 и обратно — в положение 1—3, при выравнивании уровня раствора пирогаллола в пипетке Гемпеля — в положение 1—3. Необходимо следить за уровнем раствора в пипетке Гемпеля и не допускать его попадания в соединительную трубку, ведущую к бюретке.

Перед началом работы электролизер заполняют электролитом. Двухпозиционные краны ставят в положение 1—3. Газовые бюретки заполняют водой с помощью уравнительного сосуда 8. В случае необходимости через рубашку электролизера пропускают воду для охлаждения электролита.

Значение тока, указанное в задании, поддерживают неизменным в течение всего опыта. Продолжительность опыта, частота замеров и анализов также определяется заданием. Например, при токе равном 2,5 А газовый анализ проводят каждые 40 мин, а анализ электролита на содержание NaClO и NaClO_3 — ежечасно, при общей продолжительности опыта около 6 ч. Для взятия проб газа двухпозиционные краны 11 одновременно переводят из положения 1—3 в положение 1—2 (см. рис. 28.3). После почти полного заполнения бюретки 7 краны 11 снова переводят в положение 1—3, соответствующее выбросу газа в атмосферу. При замере объема газа в бюретках уровень воды в уравнительном сосуде должен быть совмещен с уровнем воды в данной бюретке.

Отобранный из электролизера газ, состоящий из кислорода и водорода, переводят из бюретки 9 в пипетку Гемпеля на 5 мин и затем возвращают обратно. Разница в объемах будет составлять объем кислорода, остальное — водород.

Пробы электролита отбирают с помощью пипетки на 1 см³ через трубку 2.

По данным газового анализа для момента отбора проб рассчитывают суммарный выход по току кислородных соединений хлора. Например, собрано 75 см³ газа из кулонометра (50 см³ H_2 и 25 см³ O_2) и 55 см³ из электролизера (40 см³ H_2 и 15 см³ O_2). Выход по току или, другими словами, количество электричества, затраченное в электролизере на образование водорода, составляет $40 \cdot 100 / 50 = 80\%$, кислорода $15 \cdot 100 / 25 = 60\%$. Следовательно, в данном случае на синтез NaClO и NaClO_3 используется 40 %, а на их восстановление — 20 % пропущенного электричества. Отсюда суммарный выход по току кислородных соединений хлора: $40 - 20 = 20\%$.

По данным титрования проб электролита в соответствии с законом Фарадея можно рассчитать выход по току гипохлорита и хлората натрия отдельно.

Поскольку хлорат образуется химически и электрохимически, для расчета доли электрохимической реакции можно воспользоваться формулой:

$$\text{ВТ}_{\Sigma, \text{х}} = (100 - \text{ВТ}_{\text{общ}} - \text{ВТ}_{\text{Cl}_2}) \text{ВТ}_{\text{ClO}_3, \text{теор}} / \text{ВТ}_{\text{O}_2, \text{теор}}$$

Здесь $\text{ВТ}_{\text{общ}}$ — общий выход по току хлората в электрохимической и химической реакциях, %; ВТ_{Cl_2} — выход по току хлора, %; $\text{ВТ}_{\text{ClO}_3, \text{теор}}$ и $\text{ВТ}_{\text{O}_2, \text{теор}}$ — теоретические выходы по току хлората и кислорода в соответствии с уравнением реакции (28.5), %.

Доля хлората, образовавшегося по химической реакции (28.7) или (28.8):

$$\delta_x = VT_{\text{общ}} - VT_{x, \text{ х.}}$$

Через 5 ч (при токе 2,5 А) в электролизер приливают из пипетки такое количество концентрированной соляной кислоты (по расчету), чтобы одна треть гипохлорита натрия, содержащегося в электролите, перешла в хлорноватистую кислоту. После добавления кислоты выполняют еще два анализа газа (через 15 мин и через 1 ч) и один анализ электролита. Затем ток выключают.

Катод медного кулонометра до и после опыта взвешивают на аналитических весах. Содержание NaClO и NaClO_3 определяют по методикам, описанным в работе 27. Все экспериментальные данные заносят в табл. 28.1, а результаты расчетов — в табл. 28.2.

Работа включает несколько опытов, в каждом из которых изучается изменение концентраций NaClO , NaClO_3 и выхода по току во времени при указанных ниже условиях электролиза. Во всех опытах электролит содержит 250 г/дм³ NaCl ; анодная плотность тока 1—4 кА/м² (по указанию преподавателя).

Таблица 28.1

Опытные данные

Номер замера	Состав электролита и условия электролиза	Время измерения от начала опыта, ч	Объем газа, см ³						Объем титранта, см ³	
			из кулонометра			из электролизера			$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KMnO_4
			$\text{H}_2 + \text{O}_2$	H_2	O_2	$\text{H}_2 + \text{O}_2$	H_2	O_2		

Таблица 28.2

Расчетные данные

Номер замера	Количество электричества, затраченное в электролизере, %				Суммарный выход по току ClO^- и ClO_3^- , %	Концентрация, г/дм ³		Выход по току, %	
	на образование H_2	на образование O_2	на восстановление ClO^- и ClO_3^-	на образование ClO^- и ClO_3^-		NaClO	NaClO_3	NaClO	NaClO_3

Опыт 1. Исследовать влияние добавки бихромата натрия. Опыты проводят в растворах, содержащих 2 г/дм³ бихромата натрия и не содержащих его.

Опыт 2. Исследовать влияние температуры.

Электролиз проводят при комнатной и повышенной температурах (60—70 °С).

Опыт 3. Исследовать влияние рН электролита.

Электролиз ведут в растворах с рН 6—6,5 и рН > 7 при 30—40 °С.

РАБОТА 29. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Введение

При электролизе концентрированного сернокислого раствора на платиновом аноде протекают с соизмеримыми скоростями два процесса — окисление ионов бисульфата до ионов персульфата и окисление молекул воды до кислорода.

Выход по току пероксодисерной кислоты или ее соли определяется, во-первых, соотношением скоростей этих реакций; во-вторых, уровнем потерь иона персульфата за счет вторичных, неэлектрохимических реакций и, в-третьих, скоростью катодной реакции обратного восстановления персульфата до бисульфата. Основными технологическими факторами, влияющими на перечисленные реакции, являются концентрация и состав электролита, анодная плотность тока (поверхностная и объемная), температура анолита, длительность процесса. Из конструктивных факторов следует отметить наличие диафрагмы и материал, из которого она изготовлена, а также способ охлаждения анолита.

Влияние концентрации электролита на выход по току основного продукта проявляется как непосредственно через изменение активности разряжающихся ионов HSO_4^- , так и косвенно вследствие изменения активности воды. Среди вторичных реакций, приводящих к потере ионов персульфата, следует выделить реакцию гидролиза $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с образованием пероксомоносерной кислоты, которая, в свою очередь, гидролизуется до пероксида водорода. Пероксид водорода разлагается на кислород и воду.

Роль вторичных химических реакций исключительно велика: в условиях, благоприятствующих их протеканию, выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ приближается к нулю. Поэтому факторы, тормозящие скорость гидролиза целевого продукта, существенно повышают выход по току ионов персульфата. Такими факторами являются температура электролита, продолжительность электролиза и концентрация гидролизующегося вещества.

Для получения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ требуется охлаждать анолит до 10—15 °С. Важно также максимально сократить продолжительность электролиза до момента достижения требуемой концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, составляющей 300—320 г/дм³. Быстрое накопление ионов персульфата наиболее эффективно обеспечивается высокой объемной плотностью тока в анодном пространстве. Наконец, влияние высокой концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на скорость ее гидролиза удается частично подавить, используя принцип каскадного расположения анодных ячеек. В этом случае анолит, перетекая из одной ячейки в другую, постепенно обогащается пероксодисерной кислотой. Минимальная концентрация $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и, следовательно, минимальная скорость гидролиза $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в первой ячейке обеспечивают максимальный выход по току продукта. Правда, по мере приближения к последней ячейке выход по току падает, но среднеарифметический выход по току в расчете на весь каскад оказывается достаточно высоким.

Соли пероксодисерной кислоты термически более устойчивы, поэтому при производстве персульфатов температура может достигать 25—30 °С, а объемная плотность в несколько раз меньше, чем при получении $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Повышение анодной плотности тока способствует процессу электроокисления ионов HSO_4^- , а максимальный выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ достигается при плотности тока порядка 10 кА/м². Однако промышленная плотность тока составляет 5 кА/м², хотя это и означает снижение скорости процесса. Решающее влияние на оптимизацию плотности тока оказывает реакция электрохимического растворения платинового анода, которая становится тем ощутимее, чем выше анодный потенциал. Другой причиной, не позволяющей вести электролиз при слишком высокой плотности тока, является заметное возрастание удельного расхода электроэнергии. Это обстоятельство существенно, если учитывать высокую энергоемкость технологического процесса.

В состав электролита помимо чистой серной кислоты или чистого бисульфата аммония входят поверхностно-активные добавки (промоторы), такие, как фторид, хлорид, роданид и цианид аммония. Анионы этих солей, адсорбируясь на активных центрах поверхности платины, повышают перенапряжение выделения кислорода и этим увеличивают выход по току $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Анионы F^- и Cl^- в ходе технологического процесса почти не расходуются. Однако они повышают агрессивность среды, будучи активаторами коррозии, и это затрудняет их использование. Роданид аммония, наоборот, приходится непрерывно вводить в анолит, поскольку анионы CNS^- легко окисляются на аноде. Впрочем, продукты разложения роданида также обладают промотирующим действием. В отличие от галогенидов роданид не влияет на коррозионные свойства электролита, в отличие от циа-

нидов — не является токсичным. Эти преимущества и обеспечивают ему широкое применение в промышленности.

Электрохимическое получение пероксодисерной кислоты возможно только в диафрагменном электролизере, в котором катодное восстановление ионов персульфата практически не протекает. Получение персульфатов осуществляют как в диафрагменных, так и в бездиафрагменных электролизерах. Поэтому в лабораторном электролизере для получения персульфата аммония диафрагму можно не применять, что облегчает охлаждение электролита с помощью катода-холодильника. В этом случае в электролит кроме роданида аммония добавляют небольшое количество хромата калия. Последний образует в прикатодном слое защитную пленку гидроксида хрома, играющую роль диафрагмы.

Цель работы — изучение влияния на выход по току продукта и на удельный расход энергии концентрации электролита, плотности тока, температуры, добавок, продолжительности электролиза.

Методика проведения работы

Принципиальная электрическая схема приведена в *приложении 1*. Особенностью схемы, используемой в данной работе, является наличие двух кулонометров, параллельно соединенных между собой через переключатель. Кулонометры включают в цепь поочередно, с тем, чтобы можно было определять промежуточные количества электричества в ходе опыта, не прерывая электролиза. При использовании источника стабилизированного тока кулонометры не требуются.

Электролизером в случае получения персульфата аммония (рис. 29.1) служит цилиндрический стеклянный сосуд *1* с платино-титановым анодом *2* и свинцовым катодом *3*. Анод представляет собой титановую пластинку, на которую наварена платиновая фольга, катод — свинцовый змеевик, являющийся одновременно холодильником. Поверхность катода должна быть по возможности максимальной, не столько для снижения напряжения на электролизере, сколько для более эффективного охлаждения электролита. В электролизер помещают также винтовую стеклянную мешалку *4* (ее можно заменить магнитной мешалкой) и термометр *5*.

Для изучения анодного образования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ используют другой электролизер (рис. 29.2), в котором предусмотрено разделение электролита на католит и анолит и охлаждение только анодного пространства. Электролизером служит прямоугольный сосуд *1* из органического стекла, в котором вдоль торцевых стенок расположены графитовые блоки-катоды *2*. В средней части сосуда находится анодная ячейка *3* со стенками из мипласта, в

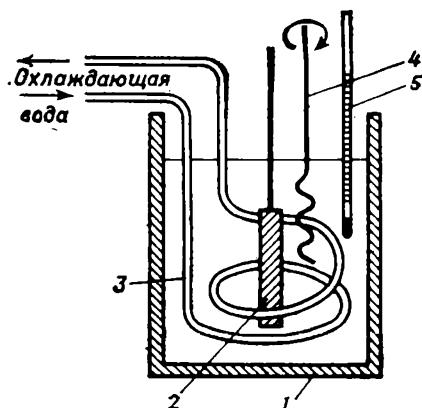


Рис. 29.1. Электролизер для получения персульфата аммония:

1—стеклянный корпус; 2—платино-титановый анод; 3—свинцовый катод-холодильник; 4—винтовая мешалка; 5—термометр

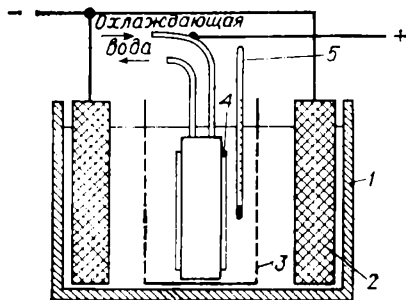


Рис. 29.2. Электролизер для получения пероксодисерной кислоты:

1—корпус из органического стекла; 2—графитовый катод; 3—анодная ячейка с мипластовыми диафрагмами; 4—платино-титановый анод-холодильник; 5—термометр

центре ее — плоский пустотелый платино-титановый анод-холодильник 4 с двумя штуцерами для пропускания охлаждающей водопроводной воды. Корпус анода — титановый, рабочую поверхность создает платиновая фольга, приваренная к фронтальным поверхностям электрода. Электролизер имеет крышку со специальными отверстиями для термометра 5 и анодных штуцеров, являющихся одновременно токоподводами. Подобная конструкция в отличие от электролизера для получения персульфата аммония позволяет создавать достаточно высокую анодную объемную плотность тока при сохранении температуры анолита на уровне 10—15 °С.

Перед началом опыта в электролизер заливают такое количество электролита, чтобы он надежно покрывал поверхность анода. Объем электролита отмеряют с точностью до 1 см³.

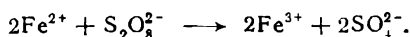
Работа с серной кислотой требует осторожности и максимальной аккуратности. В случае попадания на кожу серной кислоты пораженное место промывают большим количеством холодной воды и смазывают вазелином.

Прежде чем включить ток, электролит охлаждают при перемешивании до минимально возможной постоянной температуры. Значение тока рассчитывают, исходя из заданной плотности тока и измеренной поверхности анода с учетом того, что рабочую поверхность анода составляет только платина. Титан в процессе не участвует, так как он электрохимически пассивируется.

Записав время начала опыта, включают ток. Регулярно через 20 мин замеряют напряжение на электролизере и темпера-

туру электролита. Каждые 30 или 40 мин отбирают две пробы электролита (по 2 см³) для определения количества иона персульфата. Одновременно переключают кулонометры. Катод только что работавшего кулонометра промывают, сушат, взвешивают.

Содержание пероксодисерной кислоты или персульфата аммония в пробе определяют методом перманганатометрии с использованием следующей исходной реакции:



Ход анализа следующий. Сначала титруют холостую пробу сульфата железа. Для этого в коническую колбу на 100 см³ отбирают 30 см³ FeSO₄, концентрация которого близка 0,1 моль/дм³ [концентрация железа(II) медленно изменяется во времени], и оттитровывают 0,1 М раствором KMnO₄. Предположим, на титрование пошло V₀ см³ KMnO₄. Затем титруют рабочую пробу, содержащую 2 см³ электролита и 30 см³ FeSO₄. Из-за окисления части железа(II) ионами S₂O₈²⁻ на титрование в этом случае пойдет меньший объем KMnO₄, а именно V₁ см³. Разность (V₀—V₁) см³ KMnO₄ пропорциональна количеству в пробе определяемого вещества. Масса m (г) пероксодисерной кислоты или персульфата аммония во всем объеме электролита составит:

$$m = (V_0 - V_1) g_x V_3 M \cdot 10^{-3} / V_n.$$

Здесь V₀ и V₁ — среднеарифметические результаты титрования, см³; g_x — химический эквивалент (NH₄)₂S₂O₈ или H₂S₂O₈; V₃ — общий объем электролита, см³; M — молярность KMnO₄; V_n — объем электролита в пробе, см³.

Зная изменение количества пероксодисерной кислоты или персульфата аммония, а также количество пропущенного электричества, определяют выход по току вещества за указанный промежуток времени (при расчете следует брать приращение количества вещества за каждый контрольный промежуток времени Δt, а не абсолютное количество за все время от начала опыта, что дало бы усредненный результат). По известной формуле рассчитывают удельный расход электроэнергии.

Все экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 29.1 и 29.2.

Таблица 29.1

Экспериментальные данные

Номер замера	Время, мин	Температура, °С	Напряжение, В	Результаты титрования			Масса катодов кулонометров	
				объем электролита, мл*	объем ** KMnO ₄ , мл	средний объем KMnO ₄ , мл	первого	второго

* Указывают объем электролита с учетом взятых для анализа проб.

** Приводят параллельные результаты титрования.

Т а б л и ц а 29.2

Расчетные данные

Номер замера	Масса $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, г		Концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, г/дм ³	Изменение массы катода кулонометра, г	Количество электричества, А·ч	Выход по току, %	Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/кг
	до начала опыта	при-рост за Δt					

Наряду с расчетами, необходимыми для заполнения табл. 29.2, требуется рассчитать усредненный выход по току и усредненный расход электроэнергии, исходя из общего количества полученного персульфата аммония, персульфата калия или пероксодисерной кислоты.

В а р и а н т 1. Изучение закономерностей анодного образования солей пероксодисерной кислоты

Этот вариант работы включает несколько опытов, каждый из которых раскрывает ту или иную особенность процесса электрохимического получения персульфата аммония, а также знакомит с методом получения персульфата калия. Во всех опытах используют электролизер, изображенный на рис. 29.1.

Опыт 1. Изучить изменение выхода по току персульфата аммония в процессе электролиза.

Опыт проводят с электролитом состава (г/дм³): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —400; H_2SO_4 —5; K_2CrO_4 —2; NH_4CNS —1, при анодной плотности тока 7 кА/м². Температура анолита не выше 30 °С. Электролиз продолжается 3—4 ч с определением выхода по току через каждые 30—40 мин. По результатам работы строят графики «концентрация персульфата аммония—время» и «выход по току персульфата аммония—время».

Опыт 2. Изучить влияние добавок на выход по току персульфата аммония.

Этот опыт отличается от предыдущего лишь тем, что электролиз проводят сначала без добавки поверхностно-активного вещества, затем вводят указанное количество роданида аммония. Продолжительность электролиза в первом случае 2 ч и во втором—до достижения той же концентрации персульфата аммония.

Опыт 3. Получить персульфат калия электролизом бисульфата аммония.

Электролиз ведут с раствором состава (г/дм³): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —600; H_2SO_4 —5; K_2CrO_4 —2, при анодной плотности тока 10 кА/м², температуре раствора не выше 30 °С. Продолжительность электролиза 3—4 ч. В процессе электролиза в электролит периодически (4—5 раз) добавляют расчетное количество

насыщенного раствора бисульфата калия, необходимое для обменной реакции с образующимся персульфатом аммония. При расчете выход по току $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ можно принять равным 75 %. После окончания электролиза осадок персульфата калия отфильтровывают и промывают на воронке Бюхнера, затем высушивают на фильтровальной бумаге и взвешивают. По результатам работы рассчитывают выход по току персульфата калия а также удельный расход электроэнергии.

В а р и а н т II. Изучение закономерностей анодного образования пероксодисерной кислоты

Этот вариант содержит опыты, в которых изучается влияние на выход по току пероксодисерной кислоты и удельный расход электроэнергии концентрации и температуры электролита. В опытах используют диафрагменный электролизер с платино-титановым анодом-холодильником (рис. 29.2).

Опыт 1. Изучить влияние концентрации электролита на концентрацию и выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Электролиз ведут в растворах, содержащих 500 и 150 г/дм³ H_2SO_4 . Концентрация роданида аммония в обоих растворах 1 г/дм³. Температура анолита не выше 15 °С, анодная плотность тока 5 кА/м². Продолжительность электролиза в каждом случае 2 ч. Выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ определяют через каждые 30 мин. По результатам работы строят графики «концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — время» и «выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — время» для обеих концентраций электролита, а также сравнивают удельный расход электроэнергии.

Опыт 2. Изучить влияние температуры анолита на выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

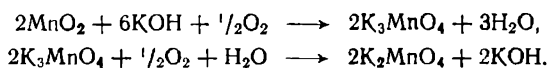
Опыт проводят в электролите, содержащем 500 г/дм³ H_2SO_4 и 1 г/дм³ NH_4CNS , при двух температурах анолита: при температуре 25—30 °С, которая устанавливается путем регулирования скорости протекания охлаждающей воды (вплоть до отключения охлаждения), и при минимально достижимой (не выше 15 °С). Анодная плотность тока 5 кА/м². Продолжительность первого опыта 2 ч, второго — до достижения той же концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, которую периодически контролируют. Результаты работы обрабатывают, как и в опыте 1.

РАБОТА 30. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

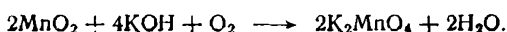
Введение

В промышленном масштабе перманганат калия получают двумя способами: комбинированным (полуэлектрохимическим) из пиролюзита или металлургических сортов марганцевых руд и электрохимическим из ферромарганца.

По комбинированному способу марганцевые руды (пирролюзит) окисляют кислородом или воздухом в манганат калия K_2MnO_4 в жидкой фазе в присутствии избытка КОН. Процесс осуществляют в реакторах-автоклавах при давлении $2 \cdot 10^5$ Па и температуре $240-280^\circ C$ при перемешивании. Длительность окисления не превышает 6 ч. Степень превращения оксидов марганца составляет 89—95 %. Предполагают, что реакция окисления протекает через образование промежуточных продуктов — соединений марганца (V) и (IV) — по реакциям:

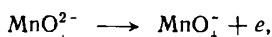


Суммарное уравнение реакции имеет следующий вид:

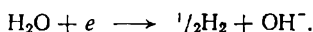


Далее щелочной раствор манганата калия электрохимически окисляют в перманганат. При электролизе протекают следующие основные реакции:

на аноде



на катоде



Суммарное стехиометрическое уравнение:



Стандартный потенциал основной анодной реакции составляет 0,56 В. На электродах протекают также побочные реакции: на аноде — образование кислорода, на катоде — восстановление K_2MnO_4 . Поэтому выход по току всегда оказывается меньше 100 %, а выход по веществу сохраняется при этом весьма высоким, так как продукты упомянутых побочных реакций не загрязняют электролит. С увеличением концентрации K_2MnO_4 , уменьшением температуры электролита и анодной плотности тока выход перманганата калия возрастает. В промышленности, однако, электролиз проводят при повышенной температуре, что позволяет несколько улучшить массоперенос и снизить напряжение на электролизере. Для снижения потерь манганата вследствие восстановления его на катоде последний заключают в чехол из химически стойкой ткани, а также уменьшают поверхность катодов. Возможно применение микропористой диафрагмы. В этом случае поверхности катодов и анодов могут быть одинаковыми.

По электрохимическому способу перманганат калия получают анодным окислением марганцевых сплавов в растворах, содержащих 170—250 г/дм³ КОН или 300 г/дм³ K_2CO_3 . Обычно для этого используют силикомарганец или ферромарганец (око-

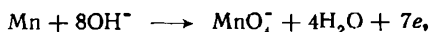
ло 80 % Mn), которые доступнее и дешевле металлического марганца и менее склонны к анодной пассивации (благодаря наличию Si).

В процессе анодного растворения ферромарганца содержащийся в нем углерод и кремний окисляются до CO_2 и SiO_2 .

Электрохимический способ может быть также применен для получения перманганатов натрия, аммония, лития, бария и некоторых других, получение которых комбинированным способом встречает ряд трудностей.

При получении перманганата электрохимическим способом протекают следующие основные реакции:

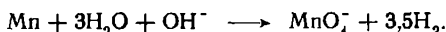
на аноде



на катоде



Суммарное стехиометрическое уравнение:



Стандартный потенциал реакции, протекающей на аноде, равен 0,786 В. Образование иона перманганата протекает через образование соединений марганца низших степеней окисления, т. е. является многостадийным процессом. Поскольку процесс может быть реализован только в щелочных растворах, протекание побочной реакции анодного выделения кислорода оказывается неизбежным ввиду того, что равновесный потенциал кислородного электрода в условиях получения KMnO_4 составляет около 0,4 В. Для максимального торможения этой побочной реакции процесс проводится при сравнительно высокой плотности тока и низкой температуре электролита.

Цель работы — изучение влияния условий электролиза на выход по току и по веществу, а также на удельный расход энергии процесса образования перманганата калия.

Методика проведения работы

В а р и а н т I. Изучение влияния плотности тока, количества пропущенного электричества и температуры электролита на параметры процесса получения перманганата калия электрохимическим окислением марганца калия

Для опытов используют готовую соль K_2MnO_4 . Электролиз проводят в стеклянном сосуде вместимостью 0,5 дм³, снабженном мешалкой. Анод в виде стальной или никелевой пластины с площадью поверхности 0,25—0,35 дм² устанавливают по центру сосуда, катоды с общей площадью поверхности около 0,03 дм² заключают в мешочки из щелочестойкой ткани и располагают по обе стороны от анода.

Температуру электролита в интервале 40—60 °С и анодную плотность тока в пределах от 0,05 до 1 кА/м² указывает преподаватель. В целях экономии времени обычно работают при 0,3—1 кА/м². В ходе электролиза 5—6 раз замеряют напряжение на электролизере и температуру электролита.

Электрическая схема установки приведена в *приложении 1*. Во время электролиза контролируют содержание в растворе манганата и перманганата. С этой целью через каждые 20—30 мин на некоторое время отключают ток, отбирают для анализа пробу электролита и определяют изменение массы катода кулонометра.

Определение содержания манганата калия. Используют оксалатометрический метод. Для этого к 1 см³ пробы электролита приливают 30—40 см³ 0,05 М раствора Н₂С₂О₄ и 25 см³ Н₂SO₄ (1 : 2). Смесь нагревают при 70 °С до обесцвечивания и затем титруют 0,1 М раствором КМnO₄ до появления устойчивого розового окрашивания.

Определение содержания перманганата калия в присутствии манганата. К 10 см³ пробы электролита приливают 10 см³ 10 %-го раствора ВаСl₂ для осаждения манганата в виде ВаМnO₄. В фильтрате КМnO₄ определяют иодометрически. Для этого к 1 дм³ фильтрата приливают 20 см³ Н₂SO₄ (1 : 2) и 10 см³ 0,2 М раствора КI. Выделившийся свободный под титруют 0,05 М раствором Na₂S₂O₃.

Т а б л и ц а 30.1

**Экспериментальные данные при получении КМnO₄
электрохимическим окислением К₂MnO₄**

Исходные данные	Напряжение, В	Время опыта, ч	Катод кулонометра			Количество электричества, А·ч	Расчетная масса КМnO ₄ , г	Расход электроэнергии, Вт·ч
			масса до опыта, г	масса после опыта, г	масса осажденного металла, г			

Т а б л и ц а 30.2

Данные аналитических определений и расчетные величины

Исходные данные	Определение К ₂ MnO ₄			Определение КМnO ₄		Выход КМnO ₄ , %		Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/кг
	объем 0,05 М раствора Н ₂ С ₂ О ₄ , см ³	объем 0,1 М раствора КМnO ₄ , см ³	масса непрореагировавшего К ₂ MnO ₄ , г	объем 0,05 М раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	масса образовавшегося КМnO ₄ , г	по току	по веществу	

На основании аналитических определений рассчитывают концентрации K_2MnO_4 и $KMnO_4$, а также количества непрореагировавшего K_2MnO_4 и образовавшегося $KMnO_4$. Затем рассчитывают выход $KMnO_4$ по току и по веществу, а также удельный расход электроэнергии за отдельные промежутки времени и средние значения за все время электролиза. Экспериментальные и вычисленные данные записывают в табл. 30.1 и 30.2.

В а р и а н т II. Изучение влияния плотности тока, температуры и концентрации электролита на параметры процесса получения перманганата калия электрохимическим окислением марганца

Устройство электролизера аналогично описанному в работе 29 (см. рис. 29.1). Электролиз проводят в стеклянном сосуде вместимостью около $0,5 \text{ дм}^3$. На крышке из органического стекла подвешен по центру сосуда цилиндрический анод из ферромарганца, силикомарганца или чистого марганца. Рабочую поверхность создает торец стержня, боковая поверхность анода изолирована полиэтиленовой лентой. Катодом служит медный змеевик-холодильник. В крышке укреплен также термометр. Электрическая схема установки приведена в *приложении I*.

Перед началом электролиза взвешивают анод, определяют объем электролита, подготавливают к работе кулонометр, а также охлаждают электролит до минимально возможной температуры, пропускают сквозь змеевик водопроводную воду. В ходе электролиза 5—6 раз замесряют напряжение на электролизере и температуру электролита. После окончания электролиза марганцевый анод и катод кулонометра промывают, сушат и взвешивают. Данные опыта заносят в табл. 30.3.

Для расчетов выхода по току и по веществу, а также удельного расхода электроэнергии необходимо найти количество перманганата калия, образовавшегося при электролизе, и количество марганца, перешедшее в шлам и на катод. Последнее относится к опытам с анодом из ферромарганца или силикомарган-

Т а б л и ц а 30.3

Экспериментальные данные при получении $KMnO_4$ электрохимическим окислением марганца и его сплава

Исходные данные	Время, мин	Напряжение, В	Температура, °С	Катод кулонометра			Анод электролизера		
				масса до опыта, г	масса после опыта, г	масса осажденного металла, г	масса до опыта, г	масса после опыта, г	уменьшение массы анода, г

ца. Для этого электролит отделяют от шлама на стеклянном фильтре № 2, шлам промывают дистиллированной водой. В фильтрате определяют перманганат калия. Затем шлам растворяют в небольшом количестве (несколько кубических сантиметров) горячей концентрированной HCl (подогретой на водяной бане), избегая ее избытка. Этим же раствором смывают слой соединений марганца, покрывающий катод. (Эти операции выполняют под тягой, соблюдая осторожность.) В полученном растворе хлорида марганца определяют содержание марганца. В случае работы с марганцевым анодом операции по определению марганца в шламе не проводят.

Определение содержания KMnO_4 в электролите. Фильтрат с промывными водами, охлажденный до комнатной температуры, разбавляют водой до 500 см^3 в мерной колбе. Затем отбирают 10 см^3 в коническую колбу на 250 см^3 и осторожно приливают по каплям H_2SO_4 (1 : 3) для нейтрализации раствора. После того как раствор при взбалтывании перестает выделять пузырьки газа, в колбу добавляют еще $1 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ для создания кислотной среды. Далее температуру раствора доводят примерно до 70°C , разбавляют его горячей водой и затем раствор титруют $0,05 \text{ M}$ раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Титрование ведут до полного обесцвечивания раствора при избытке оксалата натрия. Избыток $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ оттитровывают $0,1 \text{ M}$ раствором KMnO_4 до появления не исчезающего слабо-розового окрашивания.

Раствор анализируют дважды и в дальнейших расчетах используют среднеарифметические значения.

Определение содержания марганца в растворе хлорида марганца. Определение проводят по методу Фольгарда. Для этого раствор переносят в коническую колбу на 500 см^3 , затем в него добавляют эквивалентное количество оксида цинка с избытком 15—20 %. (Расчет производят, исходя из убыли в массе марганцевого анода.) Раствор разбавляют водой до $200\text{—}250 \text{ см}^3$ и доводят до кипения, а затем титруют $0,1 \text{ M}$ раствором KMnO_4 .

Данные аналитических определений заносят в табл. 30.4.

Выход по веществу находят как отношение массы марганца, окисленного до KMnO_4 , к общей массе марганца, растворившегося анодно. Если анодом в работе является чистый марганец, количество шлама невелико. В этом случае выход по веществу рассчитывают по убыли в массе анода и шлам в раствор не переводят.

Результаты расчетов записывают в табл. 30.5

Т а б л и ц а 30.4

Результаты аналитических определений

Исходные данные	Определение KMnO_4			Определение марганца	
	объем $0,05 \text{ M}$ раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, см^3	объем $0,1 \text{ M}$ раствора KMnO_4 , см^3	рассчитанная масса KMnO_4 , г	объем $0,1 \text{ M}$ раствора KMnO_4 , см^3	рассчитанная масса марганца, г

Расчетные данные

Исходные данные	Масса KMnO_4 , г		Выход по току KMnO_4 , %	Масса марганца, г			Выход по веществу, %	Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/кг
	фактическое значение	теоретическое значение		в KMnO_4	в шламе и катодном осадке	общая		

Опыт 1. Изучить влияние плотности тока на выход по току и удельный расход энергии при получении перманганата калия.

Электролиз ведут при трех значениях плотности тока в интервале $1,5\text{--}5\text{ кА/м}^2$ с электролитом, содержащим $300\text{ г/дм}^3\text{ K}_2\text{CO}_3$, при температуре около 10°C . Продолжительность электролиза зависит от плотности тока и рассчитывается из условий пропускания одинакового количества электричества. По полученным данным строят графики зависимости выхода по току и удельного расхода электроэнергии процесса от плотности тока и обсуждают результаты.

Опыт 2. Изучить влияние температуры на параметры процесса получения перманганата калия.

Опыт проводят при двух значениях температуры: минимально возможной (зависит от температуры охлаждающей воды) и при температуре порядка 40°C . В качестве нагревателя можно использовать змеевиковый катод, пропуская через него горячую воду. Состав электролита, как в опыте 1, анодная плотность тока в интервале $2\text{--}5\text{ кА/м}^2$. Продолжительность электролиза в обоих случаях $1,5\text{--}2\text{ ч}$. Сравнивают выход по току KMnO_4 и удельный расход энергии. Сравнивают полученные результаты.

Опыт 3. Изучить влияние концентраций электролита на параметры процесса получения перманганата калия.

Опыт проводят в растворах, содержащих 50 и 300 г/дм^3 карбоната калия. В электролите концентрации 300 г/дм^3 поддерживается температура, оказавшаяся минимально достижимой для электролита с концентрацией $50\text{ г/дм}^3\text{ K}_2\text{CO}_3$, поскольку удельное электрическое сопротивление последнего раствора выше. Анодная плотность тока $1,5\text{--}3,0\text{ кА/м}^2$, продолжительность электролиза в каждом случае $1,5\text{--}2\text{ ч}$.

Расчет параметров электролиза и обсуждение результатов, как в опыте 2.

РАБОТА 31. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА И МАРГАНЦА

Введение

Диоксид марганца встречается в природе в виде нескольких кристаллографических модификаций: β - MnO_2 — пиролюзит и в меньшей степени α - MnO_2 — криптомелан и γ - MnO_2 — рамсделит.

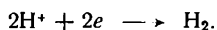
Наиболее широкое применение в народном хозяйстве получил плотный, крупнокристаллический порошок γ - MnO_2 (так называемый ЭДМ-2), который, в частности, служит основным компонентом активной массы положительных электродов марганцево-цинковых элементов (см. работу 38). Одним из методов получения ЭДМ-2 является анодное окисление растворов двухвалентного марганца при повышенной температуре.

Электролизом при комнатной температуре получают мелкодисперсный электрохимический диоксид марганца (ЭДМ-1), который обладает хорошими окислительными и адсорбционными свойствами.

Синтез диоксида марганца основан на анодном окислении солей марганца(II) в растворах некоторых минеральных кислот: на аноде



на катоде

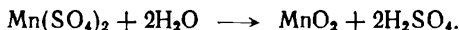
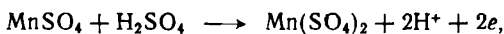


Суммарную реакцию для сульфата марганца можно представить в виде следующего уравнения:



Стандартный потенциал равновесия $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$ равен 1,23 В. Совпадение значения этого потенциала со стандартным потенциалом кислородного электрода обуславливает возможность протекания побочной реакции образования кислорода, что является причиной выделения MnO_2 при выходе по току менее 100 %.

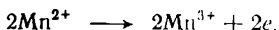
Механизм анодного образования MnO_2 достоверно не выяснен. Предполагают, что в условиях образования ЭДМ-1 (высокая концентрация H_2SO_4 и низкая температура) промежуточным продуктом может являться дисульфат марганца. Последний в объеме раствора медленно гидролизруется с образованием дисперсного MnO_2 :



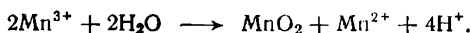
Получению мелкодисперсного диоксида марганца способствует повышение содержания в растворе MnSO_4 и H_2SO_4 , срав-

нительно высокая плотность тока и невысокая температура электролита.

В условиях получения ЭДМ-2 (высокая температура, слабокислые растворы) первоначально образуется ион Mn^{3+} по реакции:



Далее протекает стадия диспропорционирования:



Суммарная реакция дает продукт, образующийся на аноде в виде компактного осадка γ - MnO_2 .

Ниже приведены условия получения ЭДМ-1 и ЭДМ-2.

Состав раствора, г/дм ³ :	ЭДМ-1	ЭДМ-2
$MnSO_4$	300—350	100
H_2SO_4	180—200	10
Температура электролита, °С	20—25	90—94
Анодная плотность тока, А/м ²	500—1000	80—150

Цель работы — изучение влияния некоторых условий электролиза на выход по току диоксида марганца и удельный расход электроэнергии.

Методика проведения работы

Электролиз проводят в четырех стеклянных ячейках вместимостью 150 см³ каждая. В ячейки устанавливают стеклянные змеевики для термостатирования электролита, в центре — свинцовый или титановый анод с площадью поверхности около 0,5 дм² (если не указано иначе), по обе стороны от которого располагают два катода из нержавеющей стали типа ЭИ-953 (0Х28Н23М3Д3Т) или графита.

Электрическая схема установки приведена в *приложении 1*. Опыты проводят на примере получения ЭДМ-1 или ЭДМ-2. Составы электролита и условия электролиза приведены выше.

Опыт 1. Изучить влияние количества пропущенного электричества на выход по току MnO_2 .

В данном опыте изучают изменение выхода ЭДМ-1 по току по мере уменьшения содержания ионов Mn^{2+} в электролите.

Продолжительность электролиза определяют из расчета количества электричества, пропущенного в каждом из четырех электролизеров с анодами одинаковой площади поверхности. Например, после пропускания 0,2 от теоретического количества электричества (Q_T) отключают первый электролизер. В трех оставшихся электролиз продолжают. После прохождения 0,5 Q_T отключают второй электролизер, а после 0,7 Q_T — третий. Последний электролизер отключают после прохождения 1,0 Q_T .

Из всех электролизеров по мере их отключения удаляют электроды, а электролит вместе с осадком MnO_2 переносят в термостойкий стакан. Электролит нагревают до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ и выдерживают при данной температуре около 1 ч. За это время происходит гидролиз неразложившихся ранее соединений марганца (IV) и дополнительно образуется некоторое количество MnO_2 .

Осадок MnO_2 отделяют от электролита декантацией, а затем фильтруют на воронке Бюхнера (предварительно взвесив фильтр), промывают на фильтре дистиллированной водой до исчезновения следов SO_4^{2-} (по пробе в фильтрате на реакцию с BaCl_2). Конечную концентрацию MnSO_4 в электролите определяют аналитически по методике, описанной ниже.

Данные эксперимента заносят в табл. 31.1 и рассчитывают выход MnO_2 по току: а) по убыли Mn^{2+} в электролите (в результате электролиза) — BT_1 ; б) по количеству образовавшегося MnO_2 — BT_2 .

Определение MnSO_4 в электролите

Используют висмутатный метод, состоящий в том, что Mn^{2+} окисляют до MnO_4^- висмутатом натрия в среде азотной кислоты; не вступивший в реакцию висмутат натрия фильтруют, промывают, затем прибавляют к нему отмершенное количество FeSO_4 (в избытке) и избыток титруют перманганатом калия.

Пипеткой отбирают 25 см^3 электролита и добавляют 20 см^3 22 %-го раствора HNO_3 . Смесь охлаждают до 15°C , затем прибавляют 2,2—2,4 г висмутата натрия (NaBiO_3) и осторожно перемешивают содержимое колбы в течение 1 мин. Выпадающему в растворе осадку дают возможность осесть, а затем на стеклянном фильтре его отделяют от раствора, содержащего избыток висмутата натрия, и промывают 3 %-м раствором HNO_3 до получения бесцветного фильтрата. Осадок растворяют на фильтре при добавлении 20 см^3 0,1 М раствора FeSO_4 и медленно титруют 0,1 М раствором KMnO_4 .

Расчет проводят, как обычно в перманганатометрии.

Опыт 2. Изучить влияние анодной плотности тока на выход по току MnO_2 при электроосаждении ЭДМ-2 и расход электроэнергии в расчете на 1 кг продукта.

Опыт проводят в четырех электролизерах, заполненных электролитом для получения ЭДМ-2 (см. введение к работе). Повышенную температуру поддерживают путем пропускания воды от термостата через стеклянные змеевики, включенные последовательно. Необходимые значения плотностей тока: 50, 100, 200, 300 $\text{A}/\text{м}^2$ — получают путем погружения в электролит соответствующей части анода из свинца или титана (по заданию преподавателя). Остальные условия опыта аналогичны принятым в опыте 1. Продолжительность электролиза составляет 4 ч, что позволяет уменьшить погрешность при определении массы MnO_2 . В начале и конце опыта измеряют напряжение на электролизере. Перед взвешиванием образцы анодов сначала

Таблица 31.1

Результаты эксперимента

Исходные данные	Катод кулонометра			Количе- ство электри- чества, А·ч	Масса MnO ₂ , г	Конечная концент- рация MnSO ₄ , г/дм ³	Выход по току, %	
	масса до электро- лиза, г	масса после электро- лиза, г	масса осажден- ного металла, г				по MnO ₂ (BT ₂)	по убыли Mn ²⁺ (BT ₁)

помещают в стакан с горячей водой и дают им там остыть приблизительно до 30 °С, а затем промывают проточной водой (дистиллированной) и просушивают при 110 °С в течение 0,5 ч. Затем аноды охлаждают на воздухе и взвешивают на аналитических весах. По увеличению массы анодов и известному количеству пропущенного электричества рассчитывают выход по току MnO₂, а также расход электроэнергии в пересчете на 1 кг MnO₂.

Снятый с анода осадок, например, из 1- и 2-го электролизеров, подвергают рентгено-структурному анализу с целью определения типа кристаллической модификации.

Опыт 3. Изучить влияние примесей ионов цветных металлов и железа на выход по току при получении ЭДМ-2.

Опыт проводят в четырех электролизерах, заполненных электролитом для получения ЭДМ-2. Кроме того, в первый электролизер вводят 0,05 г/дм³ Fe(SO₄)₃, во второй — 0,05 г/дм³ CoSO₄, в третий — 0,5 г/дм³ CuSO₄. Электролизеры снабжают анодами из свинца с одинаковой площадью поверхности. Плотность тока поддерживают 100 или 200 А/м², в зависимости от времени, отводимого для проведения опыта. Остальные условия опыта аналогичны принятым в опыте 2. Время электролиза — 3—4 ч.

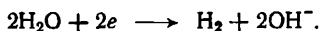
РАБОТА 32. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ИОДОФОРМА

Введение

При электролизе нейтрального или слабощелочного водного раствора иодида калия на аноде происходит разряд иодида-ионов с образованием свободного иода:



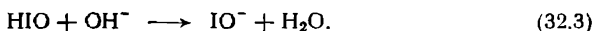
а на катоде — разряд молекул воды с образованием водорода:



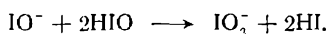
Иод, растворяясь в электролите, гидролизуется:



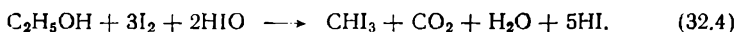
Подщелачивание электролита за счет катодной реакции сдвигает равновесие реакции (32.2) вправо, в сторону образования слабо диссоциированной иодноватистой кислоты. Возрастание концентрации ионов OH^- в объеме электролита приводит к дальнейшему взаимодействию HIO с OH^- :



Образующийся гипоиодит окисляется иодноватистой кислотой в иодат:



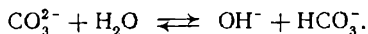
Однако, если в растворе иодида калия присутствует этиловый спирт, свободный иод лишь частично переходит по реакции (32.2) в иодноватистую кислоту, другая его часть взаимодействует со спиртом и иодноватистой кислотой, в результате чего образуется иодоформ:



При этом скорость реакции (32.3) заметно снижается.

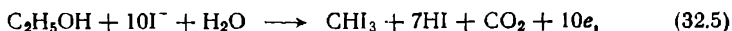
Иодоформ, не являясь непосредственным продуктом электродной реакции, образуется при химическом взаимодействии спирта (ацетона) с иодом, на генерирование которого из иодида калия расходуется ток. Поэтому на образование иодоформа затрачивается определенное количество электричества и эффективность процесса можно охарактеризовать выходом по току.

Выход по току иодоформа в значительной степени определяется соотношением между концентрацией иода и иодноватистой кислоты, которое зависит от pH раствора. Оптимальную концентрацию ионов OH^- можно создать за счет гидролиза вводимого в раствор карбоната натрия:

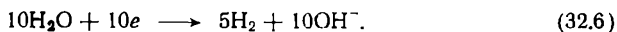


При избытке OH^- иодноватистая кислота, образующаяся по реакции (32.2), превращается преимущественно в гипоиодит и затем в иодат. При недостатке ионов OH^- скорость образования иодноватистой кислоты по реакции (32.2) уменьшается, и процесс сводится к получению преимущественно свободного иода. В обоих случаях скорость реакции (32.4) будет падать.

Если объединить реакции (32.1), (32.2) и (32.4), то получим суммарную анодную реакцию образования иодоформа:



которой соответствует катодная реакция:



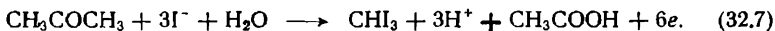
Как следует из реакций (32.5) и (32.6), в ходе электролиза рН раствора повышается. Действительно, из 10 моль OH^- , образующихся у катода, 7 моль расходуется на нейтрализацию HI , получающейся по реакции (32.5), а два — на связывание образовавшегося по той же реакции CO_2 ; 1 моль OH^- остается свободным, повышая щелочность электролита.

Введением в электролит добавки карбоната натрия не удается поддерживать постоянно оптимальной концентрации ионов OH^- . Поэтому для стабилизации рН электролит карбонизируют, пропуская через него CO_2 .

Существенное влияние на выход по току иодоформа, как и на удельный расход электроэнергии, оказывают температура и анодная плотность тока. С повышением температуры электролита выхода по току CHI_3 растет, одновременно снижается напряжение на электролизере. Оба фактора приводят к заметному снижению удельного расхода электроэнергии. Повышение плотности тока на аноде вызывает снижение выхода по току и одновременно увеличение напряжения на электролизере, в результате чего удельный расход электроэнергии возрастает.

В качестве анодного материала при электрохимическом получении иодоформа можно использовать платину, никель, графит, нержавеющую сталь, электрохимический компактный диоксид свинца, ОРТА. Выход по току иодоформа на этих анодах примерно одинаков и при плотности тока 2 кА/м^2 и температуре 60°C составляет 70—80 %. Аноды из графита, никеля и нержавеющей стали имеют низкую коррозионную стойкость и постепенно разрушаются, загрязняя иодоформ. Аноды из диоксида свинца и ОРТА более устойчивы. Наибольшей стойкостью обладают платиновые аноды.

Вместо этилового спирта для получения иодоформа можно применять **ацетон**:



В этом случае на образование 1 моль иодоформа затрачивается $6F$ электричества вместо $10F$ при получении иодоформа из этилового спирта. Однако при этом в избытке оказывается не один, а 2 моль OH^- , что затрудняет стабилизацию рН электролита.

Цель работы — изучить влияние условий электролиза на выход по току и определить удельный расход электроэнергии при получении иодоформа из водно-спиртового или водно-ацетонового раствора иодида калия.

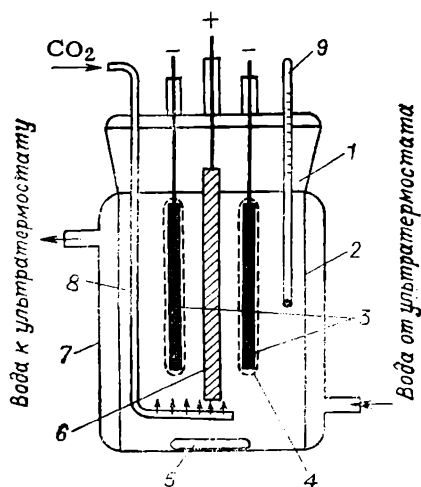


Рис. 32.1. Электролизер для получения иодоформа:

1—крышка; 2—стеклянный корпус; 3—свинцовые катоды; 4—диафрагма; 5—магнитная мешалка; 6—анод; 7—водяная рубашка для термостатирования; 8—барботер для подачи CO_2 ; 9—термометр

Методика проведения работы

Электролизер для получения иодоформа (рис. 32.1) представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд 2 с шлифованной стеклянной крышкой 1, в которой крепятся два свинцовых катода 3, анод 6 из указанного в задании материала, барботер 8 с краном для подачи в электролит CO_2 и термометр 9. Для предотвращения катодного восстановления иода и иодноватистой кислоты катоды обернуты стеклотканью 4, играющей роль диафрагмы. Электролизер имеет водяную рубашку 7 для термостатирования с помощью ультратермостата. Электрическая схема установки приведена в приложении I.

Доведя температуру электролита до значения, указанного в задании, начинают электролиз. При нагреве и в процессе электролиза электролит перемешивают магнитной мешалкой 5. Одновременно (при температуре не менее 30°C) из аппарата Киппа пропускают в электролит слабую струю углекислого газа. Через некоторое время (в зависимости от режима электролиза) по мере накопления иодоформа раствор должен пожелтеть. Если раствор остается бесцветным, подачу углекислого газа увеличивают. При слишком энергичной струе углекислого газа электролит становится бурым — окрашивается иодом.

Таблица 32.1

Опытные данные

Состав и объем (cm^3) электролита	Время от начала электролиза, ч	Анодная плотность тока, kA/m^2	Ток, А	Напряжение, В	Температура, $^\circ\text{C}$	Катод кулонометра		
						масса до электролиза, г	масса после электролиза, г	масса осажде-ного металла г

Т а б л и ц а 32.2

Расчетные данные

Исходные данные	Количество электричества, А·ч	Масса иодоформа, г		Выход иодоформа, %		Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/г
		теоретическое	фактическое	по току	по веществу	

В этом случае поток газа следует уменьшить или даже на короткое время прекратить. В дальнейшем скорость подачи CO_2 регулируют, добиваясь сохранения янтарно-желтого окрашивания электролита.

В ходе электролиза регулярно записывают температуру, ток и напряжение (по 5—6 замеров). Опытные данные заносят в табл. 32.1.

После окончания опыта выпавшие в осадок кристаллы иодоформа отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом и на фильтре отмывают от электролита дистиллированной водой.

Кристаллический иодоформ сушат на фильтровальной бумаге (сушить в горячем термостате нельзя, так как иодоформ легко возгорается) и взвешивают. Катод кулонометра промывают, сушат, взвешивают. Рассчитывают выход иодоформа по току и по веществу, а также удельный расход электроэнергии. Расчетные данные заносят в табл. 32.2.

Теоретическое количество иодоформа рассчитывают по закону Фарадея в соответствии с реакцией (32.5) или (32.7); выход по веществу (%) определяют, исходя из состава и количества электролита, по формуле:

$$\text{ВВ} = \frac{m_{\text{CHI}_3}}{m_{\text{и. в}} g_{\text{CHI}_3} / g_{\text{и. в}}} \cdot 100.$$

Здесь m_{CHI_3} — масса иодоформа, образовавшегося в процессе электролиза, г; $m_{\text{и. в}}$ — масса исходного вещества (спирта или ацетона) в электролите, г; g_{CHI_3} , $g_{\text{и. в}}$ — электрохимические эквиваленты иодоформа и исходного вещества, г/(А·ч), согласно реакции (32.5) или (32.7).

При расчете удельного расхода электроэнергии используют среднеарифметические значения напряжения на электролизере.

Опыт 1. Изучить влияние плотности тока на параметры процесса получения иодоформа (выход по току и по веществу, удельный расход электроэнергии).

В задании указываются четыре значения плотности тока в интервале 1—3 кА/м². Объем электролита в каждом опыте одинаков, это облегчает расчет ВВ. Продолжительность электролиза рассчитывают, исходя из необходимости пропустить около 3 А·ч электричества. Анод — графитовый, ОРТА, платиновый или платино-титановый. В последнем случае рабочую поверхность составляет платина, а титан служит токоподводом и в электродной реакции не участвует.

Температура электролита 60 °С. Состав электролита (г/дм³): KI — 200; C₂H₅OH — 100; Na₂CO₃ — 80.

Полученные данные оформляют в виде графических зависимостей выхода по току, выхода по веществу, удельного расхода электроэнергии от плотности тока на аноде.

Опыт 2. Изучить влияние температуры на параметры процесса получения иодоформа.

В отличие от предыдущего этот опыт проводят при температуре электролита 25, 40 и 60 °С и плотности тока 1,5 кА/м². Полученные данные обрабатывают, как в опыте 1.

Опыт 3. Изучить влияние природы исходного вещества на параметры процесса получения иодоформа.

Особенность этого опыта заключается в использовании электролитов различного состава. В первом случае проводят электролиз водно-спиртового электролита (см. опыт 1), во втором — водно-ацетонового электролита состава: KI — 130 г/дм³; ацетон — 15 см³/дм³.

Условия электросинтеза в обоих случаях одинаковы: анодная плотность тока 1,5 кА/м², температура — не выше 45 °С. Материалом анода служит платина, графит, диоксид свинца или ОРТА. При работе с водно-ацетоновым электролитом следует иметь в виду, что температура кипения ацетона 56 °С, поэтому температурный режим электролиза должен поддерживаться особенно тщательно. Рассчитывают выход по току и удельный расход электроэнергии при получении иодоформа.

Опыт 4. Изучить влияние материала анода на параметры процесса получения иодоформа.

Процесс электросинтеза иодоформа проводят на анодах из графита, никеля, нержавеющей стали, платины, электроосажденного диоксида свинца и ОРТА. Задание предусматривает проведение опытов с тремя из перечисленных материалов. Все три анода должны иметь примерно одинаковую площадь поверхности. Электролитом служит водно-спиртовый или водно-ацетоновый растворы иодида калия. Условия электролиза во всех трех случаях должны быть одинаковыми и находиться в пределах, указанных в предыдущих опытах. В качестве параметров процесса, как и выше, рассматриваются выход по току продукта электролиза и удельный расход электроэнергии.

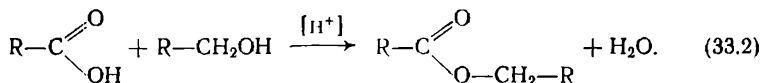
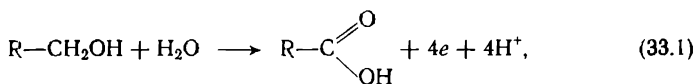
РАБОТА 33. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Введение

Алифатические карбоновые кислоты, их соли и эфиры находят широкое применение в фармацевтической, витаминной, косметической и автомобильной промышленности. Алифатические карбоновые кислоты могут быть получены окислением соответствующих спиртов или альдегидов. Известным химическим способам получения этих кислот присущ ряд недостатков, связанных с использованием дорогих и дефицитных окислителей, невысокой селективностью и малой эффективностью, большим количеством отходов, применением в качестве катализаторов токсичных соединений тяжелых металлов.

Указанные недостатки в значительной мере могут быть преодолены при электрохимическом синтезе алифатических карбоновых кислот из соответствующих спиртов и альдегидов. В общем случае направление процесса окисления спиртов, состав и выход продуктов зависят от материала анода, строения спирта и состава электролита. Значительное влияние в ряде случаев оказывает плотность тока, а также температура и подготовка электродов.

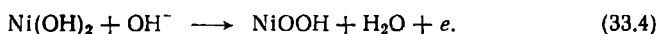
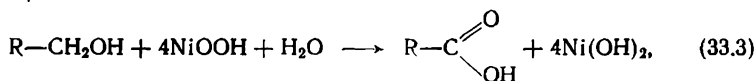
На платиновом аноде в кислых и щелочных средах окисление алифатических спиртов протекает с образованием альдегидов, карбоновых кислот и диоксида углерода как продукта полной деструкции спирта. В растворах кислот окисление спиртов на электроде из диоксида свинца протекает более селективно и приводит к образованию соответствующих карбоновых кислот [реакция (33.1)] и их эфиров. Последний является продуктом химической реакции этерификации (33.2):



Повышение температуры электролита благоприятствует протеканию этой реакции. Для получения карбоновой кислоты необходимо в дальнейшем омылить образовавшийся эфир, что усложняет технологию.

Наиболее селективно и эффективно электрохимическое окисление алифатических спиртов осуществляется в щелочной среде с участием гетерогенного катализатора-переносчика электронов — гидроксидов никеля. Метагидроксид никеля NiOOH окисляет спирт, восстанавливаясь до гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$

[реакция (33.3)], который затем на аноде под действием электрического тока снова окисляется до высшего оксида по реакции (33.4):



В качестве анода используют фольговые оксидно-никелевые электроды щелочных аккумуляторов либо аноды из устойчивых в щелочной среде материалов, например графита. Если при электрохимическом синтезе карбоновых кислот в щелочной электролит ввести сульфат никеля, то в процессе электролиза на поверхности таких анодов осаждается слой гидроксидов никеля, которые окисляют спирт наряду с гидроксидами, находящимися в объеме раствора.

Лимитирующей стадией всего процесса окисления алифатических спиртов до карбоновых кислот является медленная химическая реакция (33.3). Следовательно, условия проведения процесса электролиза, оказывающие влияние на скорость лимитирующей стадии, будут в целом определять эффективность электрохимического окисления спиртов.

Скорость реакции окисления возрастает с увеличением количества высших оксидов никеля как в объеме раствора, так и на поверхности анода, и с повышением температуры. Большое значение имеет строение окисляемого спирта. Спирты с меньшей длиной углеродной цепи и нормального строения окисляются легче, чем спирты изостроения, а первичные спирты — быстрее вторичных.

Увеличение плотности тока приводит к смещению потенциала анода до значений, при которых наряду с окислением гидроксида никеля возможен разряд OH^- -ионов с образованием кислорода, и, как следствие, к уменьшению выхода по току карбоновой кислоты.

Цель работы — изучить влияние природы спирта, температуры и плотности тока на эффективность электроокисления спиртов и выход по веществу и току соответствующих карбоновых кислот.

Методика проведения работы

Электролизер для окисления алифатических спиртов (рис. 33.1) представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд 1 с пришлифованной крышкой 6 и рубашкой 2 для термостатирования с помощью ультратермостата. В крышке крепятся электродный блок с помощью держателя 9, термометр 11, токоподводы 8 и 10 и штуцер 7 для установки обратного холо-

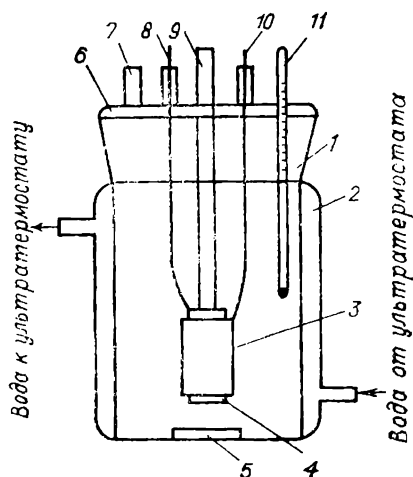


Рис. 33.1. Электролизер для электроокисления спиртов:

1—стеклянный корпус; 2—рубашка для термостатирования; 3—анод; 4—катод, 5—магнитная мешалка; 6—крышка; 7—штуцер для обратного холодильника; 8, 10—токоподводы; 9—держатель электродов; 11—термометр

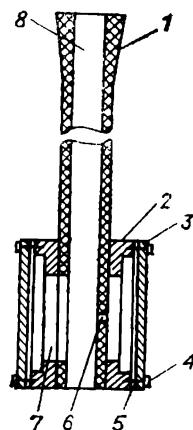


Рис. 33.2. Конструкция электродного блока:

1—фторопластовый держатель электродов; 2—цилиндрический катод из нержавеющей стали; 3—цилиндрический оксидно-никелевый анод; 4—фторопластовые винты; 5—фторопластовый изолятор; 6—отверстие для капилляра; 7—прямоугольное отверстие для циркуляции электролита; 8—отверстие для электрода сравнения

дильника, предотвращающего испарение спирта. Отбирать пробы электролита можно через штуцер, в котором помещен термометр. Электролит перемешивают магнитной мешалкой 5.

Электродный блок (рис. 33.2) состоит из фторопластового держателя 1, на котором закреплены коаксиально расположенные оксидно-никелевый анод 3 с площадью поверхности $0,5 \text{ дм}^2$ и катод 2 из нержавеющей стали, электрически разделенные фторопластовыми изоляторами 5 и скрепленные фторопластовыми винтами 4. Прямоугольные отверстия 7 в катодной части и держателе предназначены для циркуляции электролита, а цилиндрическое отверстие 6 — для капилляра электролитического ключа, с помощью которого измеряется потенциал оксидно-никелевого электрода относительно электрода сравнения, помещаемого в отверстие 8 держателя электродов. Электрическая схема установки приведена в *приложении 1*.

Окисление спиртов проводят одновременно в двух электролизерах, соединенных последовательно. По заданию преподавателя изучают эффективность окисления двух различных спиртов либо одного и того же спирта при различных температурах или плотностях тока.

В электролизеры заливают раствор спирта в 5 %-м NaOH, доводят температуру электролита до значения, указанного

Таблица 33.1

Опытные данные при электросинтезе карбоновой кислоты

Состав и объем (см ³) электролита до электролиза	Температура, °С	Анодная плотность тока, А/м ²	Время от начала электролиза, мин	Ток, А	Напряжение, В	Потенциал анода, В	Катод кулонометра		
							масса до электролиза, г	масса после электролиза, г	масса осажденного металла, г

в задании и включают ток. Электролиз ведут в течение 1—3 ч, регулярно записывая значения напряжения на электролизере и потенциала оксидно-никелевого анода. Опытные данные заносят в табл. 33.1.

После окончания опыта электролит сливают в стакан, электроды и ячейку промывают дистиллированной водой, промывную воду объединяют с электролитом и измеряют общий объем электролита.

Электролит отстаивают в течение 15—20 мин, отбирают пробу осветленного раствора (5 см³) и фильтруют его. Фильтрат объемом 2 см³ переносят в мерную колбу на 10 см³ и разбавляют дистиллированной водой, доводя объем раствора до метки. Полученный раствор переливают в химический стакан объемом 50 см³, который помещают на магнитную мешалку установки для потенциометрического титрования.

Измеряют рН раствора и подкисляют его концентрированной HNO₃ до рН 2,0—2,5, а затем титруют 0,1 М раствором NaOH, прибавляя по 0,1—0,2 см³ до достижения рН 11—12. Показания рН-метра записывают после прибавления каждой порции раствора NaOH, дожидаясь (30—60 с) установления постоянного значения рН:

Объем титранта, см ³	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	и т. д.
рН	2,0—2,5	...	...	...	...	...

Строят кривую зависимости рН раствора от объема титранта, на которой имеются два скачка рН. Первый соответствует нейтрализации избытка азотной кислоты, второй — слабой карбоновой кислоты. По результатам титрования находят количество (моль) органической кислоты:

$$M = \Delta V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} V_3 / (V_{\text{пр}} \cdot 1000).$$

Здесь ΔV_{NaOH} — объем титранта, пошедший на титрование органической кислоты, определяемый как разность объемов раствора NaOH, пошедших на титрование пробы электролита и азотной кислоты, см³; c_{NaOH} — концентрация NaOH, моль/дм³; V_3 — объем электролита, см³; $V_{\text{пр}}$ — объем пробы, взятой на титрование, см³.

Таблица 33.2

Расчетные данные при электросинтезе карбоновой кислоты

Состав и объем (см ³) электролита после электролиза	Объем титранта V _{NaOH} , см ³	Концентрация титранта c _{NaOH} , моль/дм ³	Количество кислоты, моль		Выход кислоты, %		Удельный расход электроэнергии, Вт·ч/кг
			теоретическое значение M _т	фактическое значение M	по веществу	по току	

Затем рассчитывают выход карбоновой кислоты по току и веществу, а также удельный расход электроэнергии. Расчетные данные заносят в табл. 33.2.

Выход по веществу (%) представляет собой отношение количества кислоты (M, моль) полученного в результате электролиза, к тому количеству (M_т, моль), которое теоретически должно было бы образоваться из взятого количества исходного спирта по реакции (33.1):

$$ВВ = M \cdot 100 / M_t.$$

Выход по току (%), характеризующий эффективность целевого процесса, рассчитывают как отношение количества электричества, затрачиваемого на образование органической кислоты по реакции (33.1), к общему количеству прошедшего электричества:

$$ВТ = M \cdot 4 \cdot 26,8 \cdot 100 / Q_{\text{общ}}.$$

Здесь 4·26,8 — количество электричества, необходимое для образования 1 моль кислоты, А·ч; Q_{общ} — общее количество пропущенного электричества (по результатам взвешивания катода кулонометра), А·ч.

При расчете удельного расхода электроэнергии используют среднеарифметические значения напряжения на электролизере.

По результатам измерения потенциала анода строят графическую зависимость E от количества пропущенного электричества.

При выполнении работы не следует допускать попадания щелочи на кожу и в глаза. При случайном попадании щелочного раствора на кожу или в глаза следует немедленно промыть пораженное место водой, затем протереть ватным тампоном, смоченным 2 %-м раствором борной кислоты и снова промыть водой.

Опыт 1. Изучить влияние температуры на параметры процесса электрохимического окисления спирта.

Электролиз проводят при двух температурах в интервале 20—60 °С. Объем электролита и содержание спирта в каждом опыте должны быть одинаковы. Продолжительность электро-

лиза 1,5 ч при плотности тока 500 А/м^2 и количестве спирта 0,03 моль. По заданию преподавателя окислению подвергают этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый или изобутиловый спирты.

Опыт 2. Изучить влияние природы спирта на параметры процесса получения кислот.

Опыт проводят с любыми двумя из указанных в опыте 1 спиртов при температуре 40°С и плотности тока 500 А/м^2 . Продолжительность 1,5 ч при содержании спирта в электролите 0,03 моль.

Опыт 3. Изучить влияние плотности тока на параметры процесса получения кислоты.

Электросинтез кислоты проводят окислением одного из указанных спиртов (по указанию преподавателя) при двух плотностях тока в интервале $250\text{—}1000 \text{ А/м}^2$. Температура электролита и содержание спирта те же, что и в опыте 2. Продолжительность электролиза рассчитывают, исходя из необходимости пропустить $3,75 \text{ А} \cdot \text{ч}$ электричества.

Глава 5

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

РАБОТА 34. СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

Введение

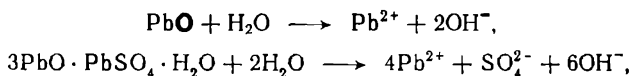
Свинцовые аккумуляторы пользуются наибольшим спросом среди вторичных химических источников тока. Многообразие их электрических и эксплуатационных параметров в зависимости от назначения обеспечивается прежде всего различием технологии и конструкции электродных пластин. Наибольшее распространение получили *стартерные аккумуляторы с пастированными пластинами*, которые изучаются в предлагаемой лабораторной работе.

Электрохимические и эксплуатационные свойства электродов зависят в значительной степени от технологии их изготовления. Подавляющее большинство стартерных батарей с пастированными пластинами изготавливают в настоящее время по *порошковой технологии*, отличающейся стабильностью. Исходным сырьем для приготовления паст служат тонкодисперсный свинцовый окисленный порошок с содержанием PbO от 60 до 75 %, а также раствор серной кислоты плотностью 1,20—1,40 г/см³ и вода. В результате взаимодействия компонентов в пасте образуется преимущественно трехосновный сульфат свинца, и таким образом частицы свинца пасты оказываются покрытыми слоем PbO и снаружи — $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$.

Не потеряла своего значения и *сурико-глетная технология*, но только применительно к положительным пластинам; пасту готовят из смеси сурика и глета в соотношении по массе 1 : 1. Используется и смесь сурика со свинцовым порошком (1 : 2). В обоих случаях преимущество технологии проявляется прежде всего на стадии формирования пластин, которое заметно сокращается из-за более высокой окисленности свинца и лучшей электрической проводимости пасты. Продолжительность формирования положительных и отрицательных пластин становится при этом соизмеримой.

Формирование электродных пластин предпочтительнее производить совместно. Процесс формирования пластин обоих знаков, несмотря на кажущуюся элементарность (катодное восстановление двухвалентного свинца до металлического и анодное окисление его же до диоксида свинца), отличается сложностью и включает ряд промежуточных стадий. Важнейшими из них

для отрицательного электрода являются реакции взаимодействия PbO и $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водой:



с последующей нейтрализацией кислоты ионами OH^- , что приводит к повышению pH раствора в порах до 6. Катодное восстановление Pb^{2+} до губчатого свинца происходит как непосредственно по реакции $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$, так и через образование PbSO_4 с последующим растворением этой соли в кислоте. Структура и, следовательно, свойства электрода сильно зависят от соотношения скоростей промежуточных реакций, на которые, в свою очередь, влияют условия формирования и фазовый состав исходной активной массы.

При формировании положительной пластины на первой стадии происходит взаимодействие трехосновного сульфата свинца и оксида свинца с серной кислотой с образованием сульфата свинца, а также частичное электроокисление PbO и $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до диоксида свинца. На второй стадии сульфат свинца анодно окисляется до PbO_2 . Процесс осложнен явлением полиморфизма диоксида свинца: образование α - и β - PbO_2 протекает параллельно, но их соотношение на поверхности и в глубине пластины неодинаково и зависит от условий формирования, исходного состава пасты и других факторов.

Максимальная эффективность формирования достигается при использовании раствора серной кислоты плотностью от 1,07 до 1,15 г/см³, в зависимости от толщины пластины, в интервале температур 30—60 °С. Плотность тока порядка 20 А/м² является наилучшей, но она неприемлема для производственных условий из-за малой скорости процесса. Поэтому чаще всего применяют ступенчатый режим формирования. На первой ступени плотность тока составляет 200 А/м² и выше, затем ее снижают вдвое. Разработаны трех- и четырехступенчатые режимы формирования. Эффективность формирования повышается при введении одной-двух пауз, позволяющих выравнивать за счет диффузии концентрацию электролита в порах пластин.

Цель работы — ознакомиться с принципиальной технологической схемой изготовления пастированных пластин свинцовых стартерных аккумуляторов; получить зарядно-разрядные электрические характеристики в тех или иных условиях формирования и разряда, а также найти коэффициент использования активных масс; изучить влияние концентрации серной кислоты на напряжение и емкость аккумулятора при разряде. В содержание ряда вариантов работы входит изготовление одного или нескольких макетов свинцового аккумулятора с последующим испытанием в заданных условиях.

Методика проведения работы

Работа состоит из трех частей: изготовление пластин, формирование пластин и испытание собранного макета (или макетов) аккумулятора.

Изготовление электродных пластин. Электродный блок макета свинцового аккумулятора состоит из двух отрицательных и одного положительного электрода. Для их изготовления используют набор свинцовых решеток и исходные компоненты паст. Решетки размером $8 \times 4,5$ см, отлитые из свинцово-сурьмяного сплава (около 5 % Sb), имеют по 12—18 ячеек; можно использовать и более мелкоячеистые решетки. Толщина решетки положительного электрода 0,2 см, отрицательного — 0,12 см. Перед изготовлением пластин решетки каждого знака следует взвесить. Начинают с изготовления положительной электродной пластины.

Пасту готовят в фарфоровой чашке в соответствии с рецептом для выбранного варианта работы. Компоненты пасты тщательно перемешивают для придания ей однородности. Затем производят намазку (пастирование) пластин; в промышленных условиях эта операция выполняется намазочной машиной, входящей в состав конвейера. Для этого решетку кладут на стекло, покрытое листом неплотной бумаги (типа газетной), способной впитывать избыток влаги при пастировании. Пасту вмазывают в решетку шпателем таким образом, чтобы зазоров между активной массой и жилками решетки не оставалось. Решетку переворачивают и шпателем исправляют дефекты намазки на другой стороне пластины.

Затем с помощью резинового валика поверхность пластины выравнивают и дополнительно уплотняют активную массу. Одновременно с уплотнением пасты из пластины удаляется избыточная влага. При этом пластина, обернутая свежим листом бумаги, должна лежать на куске сукна или другой плотной ткани. Эта операция имитирует промышленную прокатку или прессовку пластин, которая производится на заводах с помощью прокаточных или прессовочных машин.

Необходимо иметь в виду, что порошкообразный свинец и его оксиды токсичны. Поэтому все операции с порошками и пастой производят только в вытяжном шкафу. Остатки пасты собирают в специальный сосуд. Непосредственно после окончания этой части работы руки следует тщательно вымыть, а рабочее место протереть влажной тряпкой для полного удаления остатков порошка.

Пластины, изготовленные по порошковой технологии, необходимо высушить при 130 °С в течение 20 мин или при 60—70 °С — не меньше 1 ч. Чтобы паста при сушке не растрескивалась и не отходила от жилок вследствие усадки, пластину

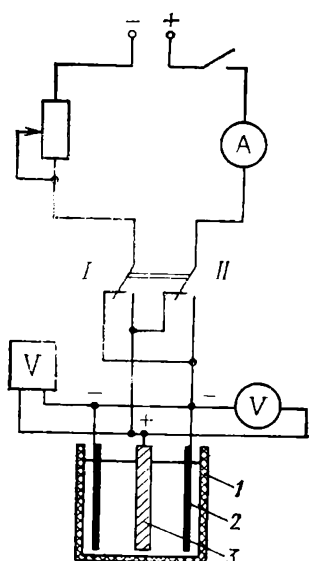
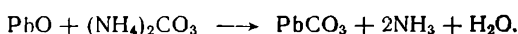


Рис. 34.1. Схема установки для совместного формирования пластин:

1—бак; 2—отрицательная пластина; 3—положительная пластина; Переключатель в положении I—заряд; в положении II—разряд

следует предварительно обработать раствором карбоната аммония плотностью 1,05 г/см³. Пластины погружают в раствор на 40—60 с, в результате чего на поверхности активной массы образуется слой карбоната свинца толщиной 10—30 мкм по реакции:



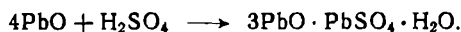
Если активную массу готовили по сурико-глетной технологии, пластину сушить не следует, иначе при формировании кусочки активной массы начнут выкрашиваться из решетки.

Готовую пластину взвешивают и затем помещают в раствор серной кислоты плотностью 1,15 г/см³. Удобнее всего для этой цели использовать бачок, в котором позднее будут формироваться пластины.

Технология приготовления пасты отрицательного электрода, как и сама намазка пластин, аналогичны описанным выше для положительной пластины. Аналогичны и меры предосторожности при работе с пастой. Равномерно пастированные и хорошо уплотненные пластины можно не сушить. После взвешивания их погружают в бак для пропитки, сульфатации и последующего формирования.

Формирование пластин. В работе применяют метод совместного формирования положительных и отрицательных пластин, широко распространенный в аккумуляторной промышленности. Схема установки для формирования пластин показана на рис. 34.1. Отрицательные пластины 2 располагают по торцам прямоугольного бака 1, положительную 3 — в середине, на равном расстоянии от них. Электролитом служит раствор серной кислоты плотностью 1,15 г/см³. Электрическую схему рис. 34.1 в дальнейшем используют для разряда макета аккумулятора.

До начала формирования свежеприготовленные пластины должны быть выдержаны в электролите (без тока) около 1 ч. Эта процедура требуется для того, чтобы оксид свинца в результате реакции с серной кислотой по возможности полнее перешел в трехосновный сульфат свинца по реакции:



В дальнейшем при анодной поляризации сульфат свинца окисляется до диоксида свинца (формирование положительного электрода) и при катодной поляризации — восстанавливается до губчатого свинца (формирование отрицательного электрода).

Режим формирования определяется вариантом работы. В ходе формирования следует замерять как общее напряжение на ячейке, так и потенциалы электродов. Для получения зависимости «напряжение — время» применяют регистрирующий вольтметр. Потенциалы электродов принято замерять относительно кадмиевого электрода сравнения с помощью высокоомного вольтметра. Кадмиевый электрод имеет вид стержня, на который на некотором расстоянии один от другого надеты узкие резиновые кольца — изолирующие прокладки. Такая конструкция электрода сравнения позволяет при замере потенциала прижимать его вплотную к плоскости пластины без опасения вызвать короткое замыкание, а также обеспечивает постоянную дистанцию между электродами.

Точность измерения потенциала при таком способе невелика, так как кадмиевый электрод не вполне обратим в серной кислоте ($E = -0,40$ В). Тем не менее в данном случае, как и при эксплуатации свинцовых аккумуляторов, некоторая погрешность замера не существенна. В перерывах между замерами кадмиевый электрод хранят в серной кислоте той же концентрации.

Частота замеров потенциалов определяется продолжительностью процесса с таким расчетом, чтобы на кривых «потенциал — время» было нанесено 10—12 точек. Промежутки между замерами могут быть неодинаковыми, они зависят от характера кривой «напряжение — время», вычерчиваемой на диаграммной ленте самописца: чем заметнее изменяется напряжение, тем чаще замеряют потенциалы.

В ходе формирования расстояние между электродами должно быть одинаковым. Важно также обеспечить надежные контакты проводов с отрицательными пластинами, включенными параллельно. То и другое непосредственно влияет на распределение тока между электродами и определяет степень равномерности формирования пластин.

Об окончании процесса судят по внешнему виду пластин: положительная пластина должна иметь ровный темно-коричневый цвет, отрицательная — серый. Кроме того, на кривой «потенциал положительного электрода — время» должна появиться горизонтальная площадка, отвечающая анодному образованию кислорода. Энергичное газовыделение на обеих пластинах не может служить надежным признаком окончания формирования, так как в условиях форсированного заряда кислород и водород начинают образовываться с заметной скоростью задолго до конца процесса.

Таблица 34.1

Опытные данные, полученные при формировании пластин

Время от начала опыта, мин	Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Напряжение, В	Потенциал относительно кадмиевого электрода сравнения, В	
				положительный электрод	отрицательный электрод

Данные формирования записывают в табл. 34.1.

При формировании пластин в результате газовыделения над поверхностью электролита образуется кислотный туман. Он состоит из мельчайших капелек серной кислоты, увлекаемой из бака главным образом водородом. Для уменьшения кислотного тумана в электролит вводят пенообразователь, например жидкий концентрат сульфатно-спиртовой барды КБЖ, разбавленный водой до плотности 1,10 г/см³.

Для обеспечения нормальных условий работы бак должен находиться в вытяжном шкафу.

Сборка и испытание макета аккумулятора. После окончания формирования электродные пластины извлекают из бака и электролиту дают стечь. Затем, не промывая и не высушивая их, собирают макет блока электродов. Положительную пластину помещают в центре, мипоровые или мипластовые сепараторы прокладывают между электродами гладкой поверхностью к отрицательным пластинам. Блок скрепляют резиновым кольцом и опускают в аккумуляторный сосуд, залитый серной кислотой плотностью 1,28 г/см³. Все эти операции, во избежание окисления губчатого свинца, должны выполняться четко и без промедления.

Собранный таким образом макет аккумуляторов разряжают при плотности тока, указанной в соответствующем варианте работы. Разрядное напряжение регистрируют на ленте самопишущего вольтметра, потенциалы положительного и отрицательного электродов замеряют периодически с помощью кадмиевого электрода сравнения и высокоомного вольтметра так, как это описано выше. Конечное напряжение при разряде макета составляет 1,60 В, т. е. несколько ниже напряжения 1,75 В, установленного при разряде промышленных образцов свинцовых стартерных батарей в расчете на один аккумулятор.

После окончания разряда определяют коэффициенты использования активного вещества каждого из электродов. С этой целью рассчитывают теоретическую емкость пластин каждого знака, исходя из массы активного вещества, вмазанного в решетки. Отношение фактической разрядной емкости аккумуля-

Т а б л и ц а 34.2

Данные для расчета коэффициента использования активных масс электродов

Обозначения: 1 — положительная пластина; 2 — отрицательная пластина.

Масса решеток, г		Масса пластин, г		Масса активного вещества, г		Теоретическая емкость пластин, А·мин		Емкость аккумуля- тора, А·мин	Коэффициент использования активных масс, %	
1	2	1	2	1	2	1	2		1	2

тора к теоретической емкости электродов дает искомые величины. Данные, необходимые для расчета, вносят в табл. 34.2.

Выполняют один из трех описанных ниже вариантов. В первом, наиболее коротком варианте предложена смешанная технология изготовления пластин, а также форсированный режим формирования. Коэффициенты использования активных масс в этом случае наиболее низкие. Второй вариант предусматривает единую порошковую технологию и средний по продолжительности режим формирования, что приближает его к современной промышленной технологии. Для выполнения этого варианта работы необходимо больше время. Согласно третьему варианту требуется изготовить три макета аккумуляторов с тем, чтобы изучить влияние концентрации электролита на их электрические характеристики. Этот вариант наиболее продолжительный по времени. Работа в зависимости от варианта рассчитана на два-три занятия.

В а р и а н т I. Ускоренное испытание макета аккумулятора, изготовленного по смешанной технологии

В содержание работы входит: изготовление макета свинцового аккумулятора с применением сурико-глетной технологии для положительного электрода и порошковой технологии — для отрицательного; ускоренное формирование электродов; разряд собранного макета током форсированного режима.

Состав пасты для изготовления положительного электрода:

Смесь сурика с глетом в соотношении 1 : 1	50 г
H_2SO_4 (плотность 1,20 г/см ³)	6 см ³

Воду добавляют в тщательно размешанную пасту для придания ей нормальной консистенции — паста должна быть достаточно вязкой и не слишком густой. Представляет также интерес трехкомпонентная паста (Pb_3O_4 — 45 %, PbO — 45 %, свинцовый порошок — 10 %), которая отличается быстрой формируемостью.

Состав пасты для изготовления двух отрицательных пластин:

Свинцовый порошок	50 г
BaSO ₄	0,3 г
Дубитель БНФ	0,2 г
H ₂ SO ₄ (плотность 1,20 г/см ³)	6 см ³
Вода	1—2 см ³

Сначала перемешивают сухую массу, затем добавляют серную кислоту и массу снова тщательно перемешивают; наконец, понемногу вливают воду до такого состояния, чтобы паста не крошилась и хорошо вмазывалась в решетку.

Пластины формируют при плотности тока 400 А/м². Собранный макет подвергают подзаряду при 200 А/м² в течение 30 мин. Фактически подзаряд представляет собой вторую ступень формирования, обеспечивая перемещение фронта электрохимических реакций в глубь электрода.

Макет испытывают при плотности тока 400 или 200 А/м², что соответствует примерно току, равному 1 С и 0,5 С. Интервалы между замерами потенциалов при разряде должны быть не более 5 мин.

В отчет кроме данных о формировании и разряде, введенных в табл. 34.1, помещают: расшифрованные диаграммы «напряжение — время», снятые с самопишущего вольтметра; графики «потенциал — время» для формирования и разряда; расчеты коэффициентов использования активной массы электродов согласно табл. 34.2.

В а р и а н т II. Зарядно-разрядные характеристики макета аккумулятора, изготовленного по порошковой технологии

Этот вариант отличается от предыдущего технологией изготовления положительной пластины и режимами формирования и разряда. Снижение скорости формирования по сравнению с вариантом I приводит к заметному повышению коэффициента использования активных масс:

Состав пасты положительного электрода:

Свинцовый порошок	50 г
H ₂ SO ₄ (плотность 1,20 г/см ³)	7 см ³
Вода	2—3 см ³

Состав пасты для отрицательных электродов тот же, что в варианте I.

Пластины формируют сначала при плотности тока 200 А/м² в течение 4 ч, а затем окончательно при 100 А/м². Собранный макет подзаряжают при плотности тока 50 А/м² в течение 30 мин. Разряд производят при плотности тока от 200 до 100 А/м², что соответствует приблизительно 2—4-часовому ре-

Рис. 34.2. Электрическая схема зарядно-разрядного стенда для группового циклирования аккумуляторов

Переключатель в положении *I* — заряд; в положении *II* — разряд

жимам. Если есть уверенность, что макет изготовлен удачно, допускается разряд в стартерном режиме при плотности тока до 1500 А/м^2 . В этом случае потенциалы замеряют через каждые 20—30 с.

Требования к отчету такие же, как в варианте *I*.

В а р и а н т III. Влияние концентрации электролита на разрядные характеристики аккумулятора

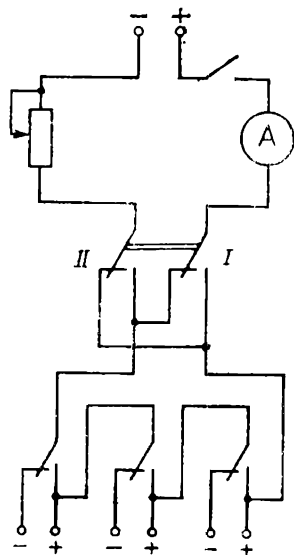
Для изучения влияния концентрации электролита на емкость и напряжение аккумулятора при разряде, а также на коэффициент использования активных веществ требуется изготовить три одинаковых макета аккумулятора. Допускается использование как порошковой, так и смешанной технологии, однако с точки зрения надежности получаемых данных порошковая технология по варианту *II* предпочтительнее.

Отформированные пластины, собранные в блоки, погружают в баки, содержащие раствор серной кислоты плотности 1,15, 1,22 и 1,30 г/см³ соответственно. После подзаряда аккумуляторы разряжаются при плотности тока от 300 до 50 А/м².

Формирование пластин, а также подзаряд и разряд аккумуляторов производят одновременно с помощью специального зарядно-разрядного стенда. Стенд удобен тем, что может быть рассчитан на последовательное включение любого числа аккумуляторов. На рис. 34.2 показана схема для испытания трех аккумуляторов, что соответствует условиям работы. В требуемый момент с помощью трехпозиционного тумблера (третье положение — нейтральное) любой из аккумуляторов может быть включен или отключен без нарушения электрической цепи. Контроль напряжения осуществляется переносным вольтметром.

В ускоренном варианте работы используют аккумуляторную батарею малой емкости (например, ЗМТ-8) со снятыми переключками. В каждый из аккумуляторов залит электролит различной концентрации в пределах 1,15—1,30 г/см³. Ток разряда выбирают в интервале от 0,2 $C_{\text{ном}}$ до 0,5 $C_{\text{ном}}$.

Требования к отчету аналогичны предъявляемым в варианте *I*. Кроме того, в отчете должно быть рассмотрено влияние



концентрации серной кислоты на электрические характеристики (емкость и разрядное напряжение) свинцового аккумулятора и дано объяснение полученных закономерностей.

РАБОТА 35. НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫЙ АККУМУЛЯТОР

Введение

Щелочные никель-железные (НЖ) аккумуляторы по сравнению со свинцовыми имеют ряд эксплуатационных преимуществ, что обусловило их техническое применение на транспорте и в других областях. Однако удельная энергия лучших образцов НЖ-аккумуляторов сравнительно невысока и лежит в пределах 20—30 Вт·ч/кг. Одной из основных причин низких удельных характеристик является ламельная конструкция электродов. Больше половины массы электродов приходится на стальную ламельную ленту, контактные планки и ребра. Масса активного вещества электродов составляет лишь около 20 % от общей массы аккумулятора — почти столько же, сколько приходится на стальной корпус. Другой причиной снижения удельной энергии является высокое падение напряжения в электродах и отчасти в электролите.

Характерно для НЖ-аккумулятора высокое внутреннее омическое сопротивление объясняется как относительно низкой электрической проводимостью активных масс, заключенных в ламели, так и своеобразием конструкции самих ламелей. Площадь перфорации ламелей не превышает 18 % от их полной поверхности. Поэтому именно омическое падение напряжения в электродах определяет заметное снижение разрядного напряжения по мере увеличения разрядного тока. Ощутимое уменьшение разрядной емкости связано также с пассивируемостью железного электрода. Недостатком НЖ-аккумуляторов является высокий саморазряд, составляющий 50—80 % в месяц, что связано с электрохимической неустойчивостью железа в щелочном электролите, а также с наличием примесей в активной массе и электролите.

Цель работы — изучить электрические характеристики и саморазряд ламельного никель-железного аккумулятора. В работе предусмотрено снятие зарядной и разрядной характеристик, определение электрода, лимитирующего емкость аккумулятора, а также расчет саморазряда и изучение влияния токовой нагрузки на разрядное напряжение и емкость аккумулятора.

Методика проведения работы

Для выполнения работы используют аккумулятор НЖ-22, аккумуляторные батареи 2ФНЖ-8 или 2ШНЖ-8, другие никель-железные аккумуляторы малой емкости.

Работу начинают с внешнего осмотра аккумулятора (батареи). Основное внимание обращают на состояние борнов, гаек и шайб, которые должны иметь чистую контактную поверхность. Если они покрыты слоем карбоната, то белый налет удаляют ватным тампоном, смоченным в 3 %-й борной кислоте. Электролит должен покрывать электродные пластины. Аккумулятор взвешивают на технических весах и измеряют его габариты штангенциркулем.

Зарядно-разрядная схема для испытания аккумуляторов аналогична схеме, описанной в работе 34. Перед зарядом аккумулятора проверяют, полностью ли снята емкость. Для этого переключатель переводят в положение «Разряд» и кратковременно (на несколько секунд) подают токовую нагрузку порядка $0,2 C_{\text{ном}}$. Напряжение должно составлять не выше 1,0 В. В противном случае аккумулятор разряжают до указанного напряжения.

Заряд НЖ-аккумуляторов проводят током, равным $0,25 C_{\text{ном}}$, в течение 6 ч. Напомним, что номинальная емкость $C_{\text{ном}}$ в данном случае соответствует току I_{10} (т. е. 10-часовому разряду). Контроль напряжения при заряде не позволяет определить с достаточной точностью окончание процесса, поскольку зарядная кривая имеет пологий характер без четких участков постоянного напряжения, которые наблюдаются при заряде свинцовых или серебряно-цинковых аккумуляторов. Это связано с тем, что побочные реакции образования кислорода и водорода протекают соответственно в области потенциалов восстановления гидроксида железа(II) и окисления гидроксида никеля(II) и поэтому начинают сопровождать основные электродные реакции уже на ранней стадии заряда.

В ходе заряда кривую «напряжение — время» регистрируют на ленте самопишущего вольтметра.

Разряд аккумулятора производят в соответствии с условиями задания. Конечное напряжение зависит от режима разряда: при 5-часовом (I_5) и более длительных режимах аккумулятор разряжают до 1,0 В, при 3-часовом (I_3) — не ниже 0,8 В, при 1-часовой (I_1) — не ниже 0,5 В.

Потенциалы электродов измеряют по отношению к цинковому электроду сравнения ($E = -1,24$ В) с помощью, например, высокоомного вольтметра по методике, описанной в работе 34. Электрод сравнения в виде цинковой палочки вводят в отверстие крышки аккумулятора, из которого предварительно вывинчивают вентиляционную пробку. Во избежание касания электродом корпуса аккумулятора или электродных пластин конец палочки, а также ее среднюю часть изолируют полихлорвиниловой трубкой.

Опытные данные при разряде ламельного аккумулятора заносят в табл. 35.1.

Таблица 35.1

Опытные данные, полученные при разряде аккумулятора

Время от начала опыта, мин	Ток, А	Напряжение, В	Потенциал относительно цинкового электрода сравнения, В	
			положительный электрод	отрицательный электрод

По данным опыта для любого из вариантов работы рассчитывают отдачу по емкости, отдачу по энергии и удельную энергию при разряде. Отдача по емкости K_C (%) равна:

$$K_C = C_p \cdot 100 / C_z, \quad (35.1)$$

Здесь C_p — емкость при разряде; C_z — емкость при заряде.

Отдачу по энергии K_W (%) находят по формуле:

$$K_W = W_p / W_z = C_p U_p \cdot 100 / C_z U_z. \quad (35.2)$$

Здесь U_p и U_z — среднее напряжение при разряде и заряде, В; W_p и W_z — электрическая энергия, соответствующая разряду и заряду, Вт·ч.

Удельную энергию аккумулятора при разряде рассчитывают как в Вт·ч/кг, так и в Вт·ч/дм³, в последнем случае используют габаритный объем (т. е. объем, полученный исходя из габаритов аккумулятора).

Работа в зависимости от варианта рассчитана на один-два лабораторных занятия.

В а р и а н т I. Определение электрода, лимитирующего емкость ламельного аккумулятора

В содержание этого варианта работы входит получение типичной разрядной характеристики никель-железного аккумулятора ламельной конструкции с одновременным контролем изменения потенциалов электродов в процессе разряда.

Полностью разряженный аккумулятор заряжают током $I = 0,25 C_{ном}$ (I_4) в течение 6 ч с записью зависимости «напряжение — время». После минутной паузы измеряют напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) и начинают разряд стабилизированным током I_5 , I_3 или I_2 . Разрядную характеристику получают с помощью самопишущего вольтметра. В ходе разряда каждые 5 или 10 мин (в зависимости от режима разряда) измеряют потенциалы каждого из электродов относительно цинкового электрода сравнения. К концу разряда по мере снижения напряжения замеры потенциалов делают чаще.

По данным опыта на одном графике строят зависимость «напряжение — время» (при разряде) и «потенциал — время» (для

каждого из электродов). Обсуждение полученных результатов позволит сделать заключение об электроде, лимитирующем емкость аккумулятора. Кроме того, используя формулы (35.1) и (35.2), рассчитывают отдачу по емкости и по энергии. К отчету прикладывают расшифрованные диаграммы «напряжение — время».

В а р и а н т II. Определение саморазряда никель-железного аккумулятора

Задачей этого варианта работы является изучение методики определения саморазряда аккумулятора на примере никель-железного аккумулятора. Саморазряд аккумуляторов этого типа достигает 80 % за месяц, что позволяет провести работу в достаточно короткие сроки.

Для определения саморазряда аккумулятора сначала проводят контрольный цикл «заряд — разряд» для нахождения фактической емкости аккумулятора при заданном зарядно-разрядном режиме. Для ускорения работы используют форсированный зарядный режим: заряд током $0,5 C_{\text{ном}}$ в течение 2,5 ч и затем током $0,25 C_{\text{ном}}$ в течение 2 ч. Разрядную емкость получают при токе $0,5 C_{\text{ном}} (I_2)$. Одновременно с контролем напряжения регулярно (через 10—15 мин) определяют потенциалы электродов обоих знаков.

После этого аккумулятор снова заряжают в том же режиме и оставляют на хранение в течение одной или двух недель при комнатной температуре. По истечении срока хранения производят разряд током I_2 с контролем напряжения и электродных потенциалов. Замеры разрядного напряжения и потенциалов электродов выполняют так же, как в варианте I.

Саморазряд за время хранения $\tau (S_{\tau}, \%)$ рассчитывают по формуле:

$$S_{\tau} = (C_0 - C_{\tau}) \cdot 100 / C_0.$$

Здесь C_0 и C_{τ} — разрядная емкость до и после хранения аккумулятора, А·ч.

Сравнивая изменение электродных потенциалов в ходе разряда при первом и втором циклах, делают заключение о поведении электродов при хранении и о влиянии того или другого электрода на снижение емкости аккумулятора. Для получения более достоверных результатов используют 3—5 аккумуляторов, которые испытываются одновременно. Значение саморазряда в этом случае усредняют.

Требования к отчету такие же, как в варианте I.

В а р и а н т III. Электрические характеристики никель-железного аккумулятора в зависимости от режима разряда

Для изучения влияния разрядного тока на электрические характеристики три НЖ-аккумулятора одновременно заряжают форсированным режимом (см. вариант II) с использованием

Т а б л и ц а 35.2

Расчетные электрические характеристики аккумулятора

Наименование	Ток разряда, А		
	I_5	I_3	I_1
Емкость, А·ч:			
при заряде			
при разряде			
Отдача по емкости, %			
Энергия, Вт·ч			
при заряде			
при разряде			
Отдача по энергии, %			
Удельная энергия:			
Вт·ч/кг			
Вт·ч/дм ³			

электрической схемы рис. 34.2. Затем аккумуляторы разряжают: один — током I_5 , второй — током I_3 , третий — током I_1 . Разрядные характеристики фиксируют так, как описано в варианте I. Конечное напряжение, зависящее от тока разряда, указано выше (см. «Методика проведения работы»).

Полученные данные представляют в виде трех разрядных кривых, построенных на одном графике в осях «напряжение — емкость». Наносить на ось абсцисс продолжительность разряда в этом случае недопустимо. В отчете следует сравнить и проанализировать причины различия емкости, разрядного напряжения и удельных электрических характеристик в зависимости от режима разряда аккумуляторов. Расчетные данные заносят в табл. 35.2.

РАБОТА 36. НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЙ АККУМУЛЯТОР

Введение

Щелочные никель-кадмиевые (НК) аккумуляторы по сравнению с НЖ-аккумуляторами обладают лучшей работоспособностью при пониженной температуре и повышенной токовой нагрузке. Саморазряд НК-аккумуляторов значительно меньше. Все эти преимущества связаны прежде всего со своеобразием электрохимических свойств кадмиевого электрода. Так, различие в сохранности заряда щелочных аккумуляторов объясняется тем, что железо в щелочном электролите термодинамически неустойчиво, тогда как потенциал кадмия в тех же условиях положительнее равновесного потенциала водородного электрода, и самопроизвольное окисление чистого кадмия в обескисло-

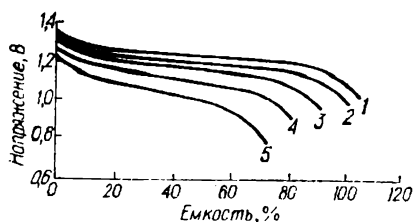
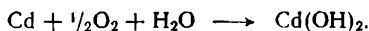


Рис. 6.1. Разрядные характеристики никель-кадмиевого ламельного аккумулятора в зависимости от тока нагрузки, кратного номинальной емкости $C_{\text{ном}}$:

1—0,2 $C_{\text{ном}}$; 2—0,5 $C_{\text{ном}}$; 3—1,0 $C_{\text{ном}}$; 4—2,0 $C_{\text{ном}}$; 5—3,0 $C_{\text{ном}}$]

роженном растворе щелочи термодинамически невозможно. Электролит реального аккумулятора содержит растворенный кислород, поэтому саморазряд кадмиевого электрода протекает по реакции:



Однако скорость этого процесса мала из-за низкой растворимости кислорода в концентрированном растворе KOH и, как следствие, малого значения диффузионного тока i_{O_2} . Вклад в саморазряд НК-аккумулятора вносит и положительный электрод, снижающий при хранении степень окисленности никеля с выделением кислорода.

Широкое применение находят ламельные и особенно безламельные аккумуляторы. Ламельные НК-аккумуляторы имеют конструкцию, аналогичную НЖ-аккумуляторам. Поэтому им присущи и общие достоинства (ресурс выше 1000 циклов, механическая прочность), и общие недостатки, такие, как невысокая удельная энергия, лежащая в пределах 20—30 Вт·ч/кг, или высокое внутреннее электрическое сопротивление. Зарядно-разрядные характеристики НК- и НЖ-ламельных аккумуляторов близки.

Разрядные характеристики ламельного никель-кадмиевого аккумулятора представлены на рис. 36.1. Напряжение при разряде понижается достаточно плавно и тем интенсивнее, чем выше токовая нагрузка. В интервале разрядного тока 0,2—1 $C_{\text{ном}}$ изменение напряжения относительно невелико. Однако емкость при разряде по мере роста тока заметно падает.

НК-аккумуляторы с безламельными электродами обладают более высокими электрическими характеристиками. Типичными среди них являются аккумуляторы с металлокерамическими (спеченными) электродами. Применение металлокерамической основы из карбонильного никеля, в которую химическим путем вносится активная масса, позволяет значительно развить электродную поверхность, улучшает контакт активного вещества с

токоотводом, повышает удельные характеристики. Это расширяет пределы зарядно-разрядного тока в сторону форсированных режимов, улучшает работоспособность аккумуляторов при пониженной температуре.

Недостатком безламельных НК-аккумуляторов является их высокая стоимость, связанная как с трудоемкостью технологии, так и с дефицитностью никеля и кадмия, расходные коэффициенты которых весьма велики. Например, если в серебряно-цинковом аккумуляторе серебряная металлокерамическая пластина электрохимически активна и совмещает функции каркаса электрода и самого активного вещества, то никелевая спеченная пластина НК-аккумулятора электрохимически инертна и в зарядно-разрядных реакциях не участвует. Поэтому фактический расход никеля в этих аккумуляторах в 8—10 раз превышает его электрохимический эквивалент, который для реакции $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ составляет 2,19 г/(А·ч).

Использование безламельных электродов различных типов (спеченных, прессованных, вальцованных и других) привело к созданию ряда серий герметичных НК-аккумуляторов (НКГ), обладающих наилучшими электрическими и эксплуатационными характеристиками. Герметичные аккумуляторы гораздо удобнее в эксплуатации — они не требуют контроля уровня и состава электролита, могут работать в любом положении, не выделяют электролит и газы, работоспособны в условиях вакуума. Они характеризуются длительным сроком службы и высоким уровнем надежности. Герметичные аккумуляторы не нуждаются в регулировании тока или контроле напряжения в процессе заряда. Они допускают длительные перезаряды при условии, что исходный зарядный ток не будет превышать $0,1 C_{\text{ном}}$.

Источником давления, способного разрушить полностью герметизированный НК аккумулятор, является кислород, образующийся на положительном электроде на стадии заряда. Образование водорода при заряде кадмиевого электрода не происходит, поскольку отрицательная активная масса находится в избыточном количестве по отношению к активной массе положительного электрода. Основное условие герметизации заключается в осуществлении замкнутого кислородного цикла, при котором весь газообразный кислород адсорбируется на поверхности кадмиевого электрода и электрохимически восстанавливается до OH^- по реакции: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$. Эффективный доступ кислорода к кадмиевому электроду обеспечивается минимальным межэлектродным расстоянием, применением тканевых (каптон) или нетканых (полипропилен) газопроницаемых сепараторов, а также снижением до определенных пределов объема электролита. Стальной корпус герметичного аккумулятора способен выдержать временное повышение давления в том случае, если по каким-либо причинам (превышение зарядного тока, по-

нижение температуры) скорость анодного образования кислорода окажется выше скорости его катодной ионизации.

В *прямоугольных* НКГ-аккумуляторах используют достаточно толстые электродные пластины (>1 мм). Для *цилиндрических* фольговых НКГ-аккумуляторов характерны тонкие эластичные электроды, имеющие фольговый каркас. Положительный электрод является спеченным, отрицательный — пресованным. Электроды, разделенные тонким микропористым сепаратором, туго скручены в спиральный рулон и плотно вставлены в цилиндрический стальной корпус. Аккумуляторы этого типа нередко называют *рулонными*.

Безламельные НКГ-аккумуляторы допускают форсированные заряд и разряд, их ресурс в зависимости от режима эксплуатации может достигать 3000 циклов, они удобны в эксплуатации и не требуют специального ухода. Их удельная энергия достигает 40 Вт·ч/кг.

Цель работы — изучить электрические характеристики никель-кадмиевых ламельных и безламельных аккумуляторов, включая герметичный, в зависимости от условий разряда. Особое внимание следует уделить изучению влияния токовой нагрузки и окружающей температуры на характер зарядно-разрядных кривых, изменение емкости и удельной энергии аккумулятора.

Методика проведения работы

Для выполнения работы целесообразно использовать ламельные аккумуляторы НК-10 или АНК-2,25, а также безламельные герметичные аккумуляторы: прямоугольные — НКГ-5,5 или НКГ-8, цилиндрические — НКГЦ-4, НКГЦ-7 или НКГЦ-10.

Подготовку аккумулятора к работе проводят так, как это описано в работе 35, зарядно-разрядная схема не отличается от приведенной в работе 34. Перед зарядом аккумулятора требуется убедиться в том, что он полностью разряжен. Удобно пользоваться при этом спиральным никромовым резистором, одеваемым на борны. При сопротивлении резистора 0,4 Ом напряжение на борнах должно быть меньше 0,5 В, в противном случае аккумулятор доразряжают до этого напряжения.

Обычно НК-аккумуляторы ламельной конструкции заряжают током $0,25 C_{\text{ном}}$ в течение 6 ч. Для ускорения работы можно применить форсированный режим заряда: током $0,5 C_{\text{ном}}$ в течение 2 ч и затем током $0,25 C_{\text{ном}}$ в течение 2 ч. Заряд безламельных герметичных аккумуляторов производят током не выше $0,1 C_{\text{ном}}$ для сообщения 120—130% номинальной емкости; таким образом, эта операция должна проводиться предварительно, до начала выполнения лабораторного задания. При работе, например, с аккумулятором НКГ-10 допустим ускоренный

режим заряда: на первой ступени аккумулятору сообщают 80 % емкости током до $0,5 C_{ном}$, вторая ступень — ток $0,1 C_{ном}$ и 40 % емкости. Если при заряде током первой ступени появятся признаки деформации корпуса аккумулятора, ток немедленно снижают вдвое. Во всех случаях зарядную кривую регистрируют с помощью самопишущего вольтметра.

Особенности разряда аккумуляторов отмечены ниже в соответствующих вариантах, однако в каждом случае по данным заряда и разряда рассчитывают отдачу по емкости по формуле (35.1), отдачу по энергии по формуле (35.2) и удельную энергию при разряде, выраженную в Вт·ч/кг и Вт·ч/дм³.

В а р и а н т I. Влияние токовой нагрузки на электрические характеристики ламельного никель-кадмиевого аккумулятора

Предлагается получить разрядные кривые ламельного НК-аккумулятора при двух режимах разряда и проанализировать причины различия емкости, разрядного напряжения, отдачи по емкости и энергии и удельной энергии.

Для ускорения работы допускается испытывать два аккумулятора одновременно при условии, что их фактическая емкость достаточно близка. В этом случае аккумуляторы, включенные последовательно, заряжают форсированным режимом (запись зарядной кривой можно проводить на одном из них) и затем разряжают одновременно или по очереди, один — током $0,25 C_{ном}$, другой — током $2 C_{ном}$. Конечно напряжение в первом случае 1,0 В, во втором — 0,5 В. Разрядные кривые записывают на ленту самопишущего вольтметра и одновременно контролируют стрелочным вольтметром (требуется получить 5—6 контрольных точек, которые позволят точнее расшифровать диаграммную кривую). К отчету прилагают расшифрованные диаграммы «напряжение — время» и график зависимости «напряжение — емкость», построенный по данным разряда обоих аккумуляторов. Расчетные данные помещают в таблицу по форме табл. 35.2.

В а р и а н т II. Влияние температуры на электрические характеристики герметичного никель-кадмиевого аккумулятора

В этом варианте температура рассматривается как внешний фактор, влияющий на все те электрические характеристики, которые изучались в варианте I. Поэтому по приемам работы и методике обработки опытных данных оба варианта близки.

Сущность работы сводится к разряду трех предварительно заряженных аккумуляторов током, равным, например, $0,5 C_{ном}$. Для соблюдения условий задания два из них перед этим выдерживают в течение 1 ч в термостатах: один — при 50 °С, другой — при —10 °С. Разряд проводят, не извлекая аккумуляторы из тер-

мостатов. Третий аккумулятор разряжают при комнатной температуре.

При работе с герметичными аккумуляторами допустимо использовать разрядную схему с разрядом не от внешнего источника тока, а через регулируемое сопротивление. Это позволит избежать случайного переплюсования и выхода аккумулятора из строя.

Регистрацию разрядного напряжения и расчет электрических характеристик производят, как в варианте I. Требования к оформлению отчета те же, с той лишь разницей, что разрядные кривые строят на графике в координатах «напряжение — время». Отчет должен содержать анализ причин изменения электрических характеристик аккумулятора типа НКГ при изменении окружающей температуры. Расчетные данные помещают в таблицу по форме табл. 35.2.

РАБОТА 37. СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЙ И СЕРЕБРЯНО-КАДМИЕВЫЙ АККУМУЛЯТОРЫ

Введение

К щелочным аккумуляторам с оксидносеребряным электродом относят серебряно-цинковый (СЦ) и серебряно-кадмиевый (СК) аккумуляторы. Первый из них получил широкую известность благодаря исключительно высокой энергоемкости, второй — менее известен, хотя также достаточно энергоемок и удобен в эксплуатации.

Высокая удельная энергия СЦ-аккумулятора, достигающая 130 Вт·ч/кг, обусловлена рядом причин, среди них — низкие электрохимические эквиваленты цинка и оксида серебра [1,22 и 2,31 г/(А·ч) соответственно], сравнительно высокие коэффициенты использования активных масс (50—60 % для цинкового электрода и до 85 % для оксидносеребряного), достаточно высокое разрядное напряжение (порядка 1,5 В). Большую роль играет конструкция аккумуляторов, к отличительным особенностям которой относят: тонкостенный пластмассовый корпус; компактный блок электродов, не имеющий свободных зазоров; легкий проволоочный или фольговый токоотвод.

Удельная энергия СК-аккумулятора составляет 50—70 Вт·ч/кг, что объясняется в основном более низким по сравнению с СЦ-аккумулятором разрядным напряжением (около 1,1 В) и почти вдвое большим электрохимическим эквивалентом кадмия, заменившего цинк.

Напряжение при разряде обоих аккумуляторов весьма стабильно, если не считать начальный участок, который при номинальном токе соответствует примерно 25 % емкости и постепенно исчезает по мере увеличения токовой нагрузки (рис. 37.1).

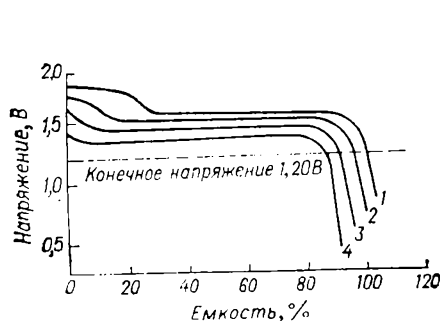


Рис. 37.1. Разрядные характеристики серебряно-цинкового аккумулятора в зависимости от тока нагрузки, кратного номинальной емкости $C_{ном}$:

1—0,1 $C_{ном}$; 2—0,5 $C_{ном}$; 3—1,0 $C_{ном}$; 4—2,0 $C_{ном}$

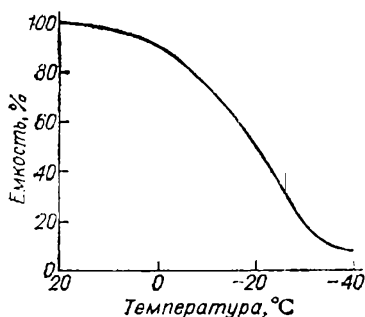


Рис. 37.2. Разрядная емкость серебряно-цинкового аккумулятора (в % от номинальной) в зависимости от температуры

Возрастание разрядного тока мало влияет на емкость и разрядное напряжение. Эта закономерность является отличительной чертой СЦ-аккумулятора по сравнению со свинцовым, который также сохраняет работоспособность в широком интервале отбираемой мощности, но при значительном ухудшении электрических характеристик.

Понижение температуры оказывает отрицательное влияние на среднее разрядное напряжение и емкость СЦ-аккумулятора. Так, при разряде током 10-часового режима напряжение аккумулятора снижается от 1,55 В при 20 °C до 1,35 В при -20 °C. Характер изменения емкости в диапазоне температуры от 20 до -40 °C на примере аккумулятора СЦД-12 показан на рис. 37.2. Из рисунка видно, что при -20 °C емкость снижается до 50 % от номинальной, а при -30 °C падает до 20 %. Основная причина этого заключается в ухудшении работоспособности цинкового электрода, который подвергается пассивации. Повышение температуры выше комнатной несколько улучшает электрические характеристики, но сокращает срок службы аккумулятора. Таким образом, рабочий температурный интервал СЦ-аккумулятора лежит в области примерно от 60 до -20 °C.

Закономерности влияния разрядного тока и температуры на электрические характеристики, свойственные СЦ-аккумуляторам, справедливы в основном и для СК-аккумуляторов. Последние отличаются лишь большей поляризуемостью отрицательного электрода, а также лучшей работоспособностью в области низких температур (ниже -10 °C).

Характерной особенностью СЦ- и СК-аккумуляторов является хорошая сохранность в заряженном состоянии: саморазряд лучших образцов не превышает соответственно 10 и 5 % за месяц. Снижение емкости при их хранении вызывается рядом при-

чин, связанных с электрохимическим и химическим поведением электродов в щелочном электролите. Для цинкового электрода характерен саморазряд вследствие процессов растворения с выделением водорода, а также частичной пассивации электродной поверхности. Саморазряд кадмиевого электрода протекает по реакции, приведенной в работе 36. Саморазряд оксидносеребряного электрода связан с рядом явлений, из них важнейшими являются растворение оксида серебра с последующим взаимодействием с гидратцеллюлозной сепараторной пленкой, а также восстановление Ag_2O (в дальнейшем — Ag_2O) продуктами деградации сепараторного материала.

Относительная значимость перечисленных процессов зависит от типа аккумулятора, температурных условий, степени заряженности электродов и других факторов. Так, саморазряд при хранении СЦ-аккумулятора определяется главным образом реакциями, протекающими на цинковом электроде. Для СК-аккумулятора сохранность заряда, наоборот, ограничивается процессами, протекающими на оксидносеребряном электроде, поскольку саморазряд кадмиевого электрода в щелочном электролите достаточно мал. В обоих случаях один из электродов по скорости саморазряда явно преобладает над другим.

Основным недостатком СЦ-аккумулятора является малый ресурс в циклах, что связано прежде всего с появлением точечных коротких замыканий со стороны отрицательного электрода в процессе циклирования. Цинк при электрокристаллизации из цинкатного электролита склонен к дендритообразованию. Эта тенденция усиливается с повышением скорости электрохимической реакции. Поэтому дендриты появляются чаще всего к концу заряда в зонах краевого эффекта, т. е. по краям электродов. Особенно недопустимым с этой точки зрения является перезаряд цинкового электрода.

Повышение разрядного тока в известной степени увеличивает концентрацию ионов цинката в свободном электролите, т. е. в той части электролита, которая находится вне пористого цинкового электрода. Одновременно рост токовой нагрузки приводит к повышению температуры внутри аккумулятора, способствуя разрушению гидратцеллюлозной сепараторной пленки. Оба обстоятельства повышают вероятность прорастания сепаратора дендритами цинка. Отметим, что чем выше токовая нагрузка при разряде, тем большую роль играет перегрев аккумулятора. Поэтому гарантированный ресурс СЦ-аккумуляторов зависит от режима их эксплуатации и изменяется в широком диапазоне — от 100 циклов для типа СЦМ (М — многоцикловый, рассчитанный на малые токи разряда) до 10 циклов для типа СЦК (К — короткорезимные).

СК-аккумулятор имеет тот же сепараторный материал и положительный электрод той же конструкции, что и СЦ-аккумулятор.

лятор. Однако срок службы первого в 5 и более раз превышает срок службы второго. Ресурс СК-аккумулятора достигает 500 циклов. Различие объясняется тем, что электрокристаллизация кадмия в пределах реального срока службы СК-аккумулятора почти не сопровождается образованием дендритов, и опасность преждевременных точечных коротких замыканий в аккумуляторе отсутствует.

Решающее значение в определении срока службы СК-аккумулятора приобретает процесс химического и частично механического разрушения гидратцеллюлозной пленки. Сепараторная пленка разрушается в процессе циклирования или хранения с электролитом, подвергаясь деструкции и окисляясь оксидами серебра. Разрушающее действие оказывает также кислород, образующийся при заряде или саморазряде аккумулятора.

Серьезным недостатком аккумуляторов с оксидносеребряным электродом является их высокая стоимость, а также дефицитность применяемых материалов. СК-аккумуляторы дороже СЦ-аккумуляторов, что определяется соотношением стоимости кадмия и цинка. То, что в аккумуляторах используется металлическое серебро, также препятствует их широкому распространению.

Цель работы — изучить работоспособность СЦ-(или СК-) аккумулятора в различных условиях разряда и рассчитать по опытным данным основные электрические характеристики; получить опытным путем вольт-амперную характеристику аккумулятора, а также исследовать влияние понижения температуры на его электрические параметры.

Методика проведения работы

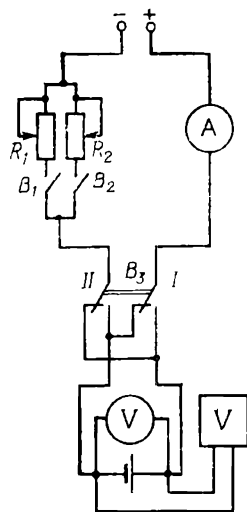
Для выполнения работы рекомендуются аккумуляторы СЦК-3, СЦС-3, СЦС-5 или СЦС-12. Аккумуляторы большей емкости неудобны, так как потребуют значительных токов в режимах форсированного разряда. В качестве СК-аккумулятора можно использовать макет, изготовленный на основе СЦ-аккумулятора, в котором цинковые электроды заменены на прессованные кадмиевые.

Работу начинают с внешнего осмотра аккумулятора, обращая внимание на состояние борнов и объем электролита. Контроль объема электролита производят визуально по уровню, который должен быть не выше трети высоты блока электродов. Контактная поверхность гаек и шайб борнов должна быть чистой. Если контактные поверхности загрязнены, поступают так, как описано в работе 35.

Аккумулятор взвешивают на технических весах и определяют его габариты штангенциркулем. Эти данные потребуются при расчете удельных характеристик.

Рис. 37.3. Электрическая схема для заряда и разряда аккумулятора в широком диапазоне токовой нагрузки:

B_1, B_2, B_3 — переключатели; R_1 и R_2 — высокоомный и низкоомный реостаты. Переключатель в положении I — заряд, в положении II — разряд



Каждый из вариантов работы предусматривает проведение зарядно-разрядного цикла. Для этого собирают электрическую схему (рис. 37.3), позволяющую с помощью переключателя B_3 переводить аккумулятор с заряда на разряд без перемонтажа электрической цепи. При работе с малыми токами используют только высокоомный реостат R_1 . По мере повышения токовой нагрузки при достижении предельного значения тока (*перегрев реостата недопустим!*) в цепь вводят параллельно более низкоомный реостат R_2 . Схема позволяет проводить разряд только от внешнего источника питания. Если работают с источником стабилизированного тока, реостаты R_1 и R_2 не нужны.

Перед началом заряда следует убедиться в том, что аккумулятор разряжен. Для этого достаточно с помощью переключателя подать кратковременно (порядка нескольких секунд) токовую нагрузку около $0,5 C_{ном}$. Если напряжение на СЦ-аккумуляторе превышает значение 1,20 В и на СК-аккумуляторе — 0,9 В, аккумулятор доразряжают током 0,3—0,5 $C_{ном}$ до указанного конечного напряжения.

Важно подчеркнуть, что разряд от внешнего источника тока требует особой внимательности. Вскоре после достижения конечного напряжения наступает переполюсование аккумулятора, вызывающее электролиз воды. При этом на отрицательном электроде выделяется кислород, а на положительном — водород; возможно также катодное осаждение цинка. Эти эффекты резко сокращают срок службы аккумулятора и поэтому недопустимы.

Заряд производят ступенчато в соответствии с условиями задания. Сначала аккумулятор заряжают током $0,5 C_{ном}$ до напряжения 2,05 В (СЦ) или 1,60 В (СК). Затем ток снижают до $0,2 C_{ном}$ и наконец до $0,1 C_{ном}$. Конечное напряжение по-прежнему составляет 2,05 или 1,60 В. Превышение этих пределов приводит через короткое время к энергичному образованию кислорода на оксидно-серебряном электроде и, как следствие, к преждевременному разрушению сепараторной пленки. При заряде СК-аккумулятора напряжение 1,60 В иногда достигается вскоре после начала заряда. Это может случиться при переходе с нижней потенциальной площадки на верхнюю благодаря

Таблица 37.1

Опытные данные, полученные при заряде (разряде) аккумулятора

Время, мин	Ток, А	Напря- жение, В	Данные по каждой ступени			
			продолжи- тельность, мин	напряжение среднее, В	емкость, А·ч	энергия, Вт·ч

наличию потенциального пика. Напряжение вскоре снижается до 1,52—1,55 В, и заряд продолжают. Возможен и одноступенчатый ускоренный режим заряда током 0,8—1 $C_{ном}$, но при этом разрядная емкость окажется уменьшенной.

Зарядная кривая «напряжение — время» фиксируется на ленте самопишущего вольтметра. Параллельно в схему включен контрольный вольтметр класса 0,5 для единичных (контрольных) замеров, которые потребуются при расшифровке диаграммы самописца. Если самопишущий вольтметр в схеме отсутствует, напряжения измеряют стрелочным или цифровым вольтметром с интервалом между замерами не больше 10 мин. Время контролируют по секундомеру.

Результаты опыта помещают в табл. 37.1. На основании полученных данных рассчитывают сначала среднеарифметическое напряжение для каждой ступени заряда, затем — количество электричества, сообщенное аккумулятору на каждой ступени и суммарно, и электроэнергию, затраченную при заряде.

Пауза между окончанием заряда и началом разряда не регламентируется. Перед началом разряда измеряют напряжение разомкнутой цепи (НРЦ). Разрядная кривая «напряжение — время» регистрируется на ленте самопишущего вольтметра. Способ разряда зависит от токового режима. Если по условиям задания требуется ступенчатое изменение токовой нагрузки в широком диапазоне значений, удобнее пользоваться разрядом от внешнего источника питания, который надежнее стабилизирует ток. Если ток невелик и в ходе разряда не изменяется или изменяется незначительно, лучше перейти на разряд через регулируемое омическое сопротивление, что гарантирует аккумулятор от переполюсования.

Полученные при разряде данные записывают в табл. 37.1. Разрядную емкость, как и энергию, отданную при разряде, рассчитывают так же, как при заряде. На основании опытных данных, полученных при заряде и разряде, находят основные электрические параметры аккумулятора, которые вносят в табл. 37.2. Удельные характеристики рассчитывают только для разряда. Отдачу по емкости и по энергии считают по формулам (35.1) и (35.2).

Таблица 37.2

Расчетные электрические характеристики аккумулятора

Характеристика	Рассчитанное значение	Характеристика	Рассчитанное значение
Емкость, А·ч: при заряде при разряде		Удельная емкость: А·ч/дм ³ А·ч/кг	
Энергия, Вт·ч: при заряде при разряде		Удельная энергия: Вт·ч/дм ³ Вт·ч/кг	
Отдача, %: по емкости по энергии		Максимально достиг- нутая удельная мощ- ность: Вт/дм ³ Вт/кг	

В а р и а н т 1. Получение вольт-амперной характеристики аккумулятора

Вольт-амперная характеристика, или кривая зависимости «напряжение — ток», позволяет судить о работоспособности аккумулятора в широком интервале токовой нагрузки, а также дает возможность рассчитать внутреннее электрическое сопротивление аккумулятора на различных стадиях разряда.

Сущность работы сводится к разряду ступенчатым режимом предварительно заряженного аккумулятора. Зная среднее разрядное напряжение, отвечающее той или иной токовой нагрузке, строят вольт-амперную характеристику аккумулятора, причем ток откладывают по оси абсцисс. Ступенчатый режим разряда,

Таблица 37.3

Ступенчатый режим разряда аккумулятора (С — зарядная емкость)

Номер по порядку	Ток, А	Продолжительность, мин	Частота замеров, мин	Конечное напряжение, В
1	0,5 С		5	1,50 (СИ) 1,10 (СК)
2	0,1 С	20	5	
3	0,2 С	10	2	
4	0,4 С	5	1	
5	0,7 С	3	0,5	
6	1,0 С	2	0,5	
7	1,5 С	1	0,25	
8	1,0 С	2	0,5	
9—12	и так далее в обратном порядке до 0,1 С			
13	0,5 С		3	1,20 (СИ) 0,90 (СК)

требуемого для получения кривой «напряжение — ток», приведен в табл. 37.3. При преждевременном достижении напряжения 1,20 В СЦ аккумулятора или 0,90 В СК аккумулятора разряд немедленно прекращают.

Режим разряда имеет некоторые особенности. Во-первых, для того, чтобы устранить влияние на вольт-амперную характеристику нестабильного начального участка разрядной кривой, аккумулятор предварительно разряжают током $0,5 C_{\text{ном}}$ до достижения стабильного напряжения. На это затрачивается до 25 % разрядной емкости. Во-вторых, после проведения ступенчатого разряда от 0,1 до 1,5 С и обратно аккумулятор доразряжают током порядка $0,5 C_{\text{ном}}$. Доразряд предпочтительнее проводить на внешнее электросопротивление, соответственно упростив электрическую схему, во избежание переполюсования аккумулятора.

В качестве своеобразного разрядника можно использовать медный кулонометр соответствующего размера, что позволит с большей точностью определить емкость аккумулятора при доразряде. Размер катода кулонометра должен быть таким, чтобы катодная плотность тока не превышала 300 А/м^2 , а расстояние между электродами для снижения омического падения напряжения должно быть минимальным.

При расчете разрядной емкости и энергии (см. табл. 37.1) берется сумма значений, полученных при предварительном и ступенчатом разряде и доразряде. При построении вольт-амперной характеристики используют данные как при повышении, так и снижении разрядного тока с обсуждением причин их некоторого различия.

В а р и а н т II. Влияние температуры на электрические характеристики серебрено-цинкового аккумулятора

В этом варианте предлагается изучить влияние понижения температуры на емкость, разрядную характеристику, отдачу по емкости и по энергии, а также на удельную энергию аккумулятора. Для этого требуется провести два зарядно-разрядных цикла. Заряд и разряд первого цикла, а также заряд второго цикла проводят при комнатной температуре, разряд второго цикла — при пониженной температуре в интервале от 0 до -20°C .

Заряд аккумулятора производят ускоренным режимом, описанным в общей методике. За ним для определения исходной емкости следует разряд током $0,5-1 C_{\text{ном}}$ и повторный заряд. Затем аккумулятор выдерживают в течение 1—1,5 ч в термостате, например, при -10°C (или другой заданной температуре) и, не извлекая из термостата, производят разряд током предыдущего цикла. Желательно запись разрядного напряжения провести на одной и той же диаграммной ленте, совместив

начало разряда при низкой температуре с началом разряда при комнатной.

Полученные данные обрабатывают по общей методике, описанной выше: строят зарядно-разрядные кривые, рассчитывают емкость и энергию при заряде и разряде, находят удельные характеристики (см. табл. 37.2). Графу «Рассчитанное значение» в табл. 37.2 делят на два столбца: «При 20 °С» и «При t °С» (указывают заданную температуру). Отчет должен содержать анализ причин ухудшения электрических характеристик СЦ-аккумулятора при снижении температуры.

РАБОТА 38. МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И БАТАРЕИ

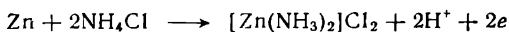
Введение

Среди первичных химических источников тока выделяются марганцево-цинковые (МЦ) элементы и батареи. Их отличает удачное сочетание приемлемых электрических и эксплуатационных характеристик с низкой стоимостью, которая объясняется доступностью сырья и материалов, а также высокой технологичностью источников тока этого типа. По объему производства МЦ-элементы многократно преобладают над элементами других систем.

В работе изучаются *цилиндрические элементы* многоцелевого назначения, которые являются наиболее распространенными. Известны также *дисковые* и *прямоугольные* МЦ-элементы, имеющие ограниченное применение.

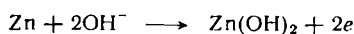
В зависимости от состава и кислотности электролита все МЦ-элементы делят на *солевые* и *щелочные*. Те и другие имеют свои конструктивные особенности. В солевом элементе анодом служит компактный металлический цинк, легированный свинцом ($\sim 0,5\%$) и кадмием ($\sim 0,05\%$), причем цинковый электрод выполняет и функцию корпуса. В щелочном элементе используют пористый цинковый анод, расположенный по оси элемента, а к цилиндрическому корпусу примыкает положительный электрод. Фазовый состав и активные массы положительного электрода неодинаковы.

Основным компонентом солевых элементов является хлорид аммония. При разряде цинк анодно растворяется с образованием аммиакатных комплексов типа $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_2$. Характерной является токообразующая реакция



с последующим выпадением хлорида диамминцинка в осадок. При этом наблюдается солевая пассивация цинкового электрода. Пассивирует анод и гидроксид-хлорид цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ как продукт гидролиза хлорида цинка.

В щелочных элементах в качестве электролита применяют 8—12 М раствор гидроксида калия. На первой стадии разряда цинк растворяется с образованием цинката, который в результате быстрого насыщения раствора переходит в гидроксокомплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. В результате начинает протекать процесс



с последующим распадением гидроксида цинка на оксид цинка и воду. Продукты разряда цинка в щелочном электролите не образуют компактные пассивирующие пленки, а чрезвычайно развитая поверхность пористого электрода обеспечивает низкую истинную плотность тока.

Пористый цинковый электрод щелочного элемента работает значительно эффективнее компактного цинкового электрода солевого элемента. Коэффициент использования пористого цинка при разряде в несколько раз выше, чем монолитного цинка, а поляризация незначительна и мало зависит от токовой нагрузки. Температурный интервал работоспособности порошкового анода значительно шире, особенно за счет области пониженной температуры. Кроме того, саморазряд цинка в щелочной среде заметно ниже, чем в солевой (слабокислотной). Все это обеспечивает щелочным МЦ-элементам более высокие электрические и эксплуатационные характеристики. Так, удельная энергия их в полтора-три раза выше, чем солевых элементов. Однако солевые элементы конструктивно проще и поэтому технологичнее, производство их легче поддается интенсификации за счет максимальной автоматизации технологического процесса. Они используют более дешевое сырье. Поэтому, несмотря на несомненную перспективность щелочных элементов, оба типа сохраняют взаимную конкурентоспособность.

Цель работы — изучить влияние конструкции и технологии изготовления марганцево-цинковых элементов и батарей различных типов на их электрические характеристики.

Методика проведения работы

Разряд первичных элементов или батарей в производственных условиях обычно проводят на постоянное электрическое сопротивление. Этот способ удобен и прост, он дает возможность получать сравнительные результаты, хотя и не позволяет быстро рассчитать разрядную емкость, так как ток при разряде непрерывно снижается.

Расчет разрядной емкости C в этом случае рекомендуют проводить по следующей формуле:

$$C = \frac{1}{2R} [(U_0 + U_1) \Delta\tau_1 + (U_1 + U_2) \Delta\tau_2 + \dots + (U_{k-1} + U_k) \Delta\tau_k].$$

Здесь R — внешнее электрическое сопротивление, Ом; $U_0, U_1, U_2 \dots$ — напряжения, измеренные через определенные промежутки времени, В; $\Delta t_1, \Delta t_2 \dots$ — интервалы времени между замерами напряжения, ч; U_k — конечное напряжение, до которого проводится разряд (согласно стандарту или техническим условиям). Обычно $U_k = 0,9\text{--}0,8$ В.

Если ток при разряде фиксируется (например, с помощью самопишущего амперметра), емкость C находят как сумму емкостей $C_1, C_2, \dots, C_k$, полученных при разряде за последовательные отрезки времени $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_k$. Расчет разрядной емкости может быть выполнен также с помощью микроЭВМ.

Разряд элемента при $I = \text{const}$ проводят от внешнего источника тока, позволяющего стабилизировать токовую нагрузку. При достижении значения U_k цепь размыкают во избежание переплюсования элемента, которое недопустимо.

Метод разряда, который используют в настоящей работе, определяется заданием.

В а р и а н т I. Влияние условий разряда на электрические характеристики элементов и батарей

В этом варианте изучают влияние температуры или токовой нагрузки на емкость, напряжение и удельную энергию. Влияние температуры рекомендуется изучать на элементах 373 «Орнор» или 316 «Уран» при разряде на постоянное сопротивление 5 и 10 Ом соответственно. Один из двух одинаковых элементов разряжается при комнатной температуре, другой — при пониженной (например, при -10 или 0°C). Выдержка в термостате при заданной температуре не превышает 30—40 мин, разряд проводят, не извлекая элемент из термостата. В аналогичных условиях испытывают батарею 3336 «Планета», которую разряжают на сопротивление 5 Ом. Конечное напряжение элементов равно 0,75 В, батареи — 2,2 В.

Полученные данные представляют в виде разрядных кривых, построенных на одном графике, рассчитывают и сравнивают между собой емкость и удельную энергию, выраженную в Вт·ч/кг и Вт·ч/дм³.

В а р и а н т II. Сравнительные испытания элементов и батарей, изготовленных по различной технологии

В этом варианте фактически рассматривается влияние технологии и конструкции источников тока одного типоразмера на их электрические характеристики. Параллельно испытывают пары элементов 316 (солевой) и А316 (щелочной), батареи 3336 «Планета» (солевая) и А3336 «Рубин» (щелочная). Режим испытания — как в варианте I.

Влияние токовой нагрузки на разрядное напряжение изучают, сняв вольт-амперную характеристику (см. работу 37)

одновременно на солевом и щелочном элементах. Ступенчатый режим разряда — от 30 до 300 мА через каждые 30—40 мА, продолжительность разряда каждой ступени от 3 до 5 мин. При достижении напряжения 0,75 В токовую нагрузку уменьшают в 2—4 раза и проводят доразряд. Строят разрядные характеристики в координатах «напряжение — время» или «напряжение — емкость», а также вольт-амперные характеристики «напряжение — ток».

В отчете следует проанализировать причины различия емкости, разрядного напряжения и удельной энергии элементов и батарей, связанные с особенностями их конструкции и технологии изготовления.

РАБОТА 39. ЛИТИЕВЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Введение

Литиевые элементы (ЛЭ) относят к группе химических источников тока, обладающих наиболее высокой удельной энергией, достигающей 600 Вт·ч/кг.

Отрицательным электродом ЛЭ служит металлический литий. Электролит состоит из апротонного органического (пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, диметоксиметан и др.) или неорганического (тионилхлорид) растворителя, в котором растворена соль лития (перхлорат, фторборат, гексафторфосфат, гексафторарсенат лития). Для улучшения характеристик элементов используют также смесь растворителей, обеспечивающих высокую электрическую проводимость электролита. Оптимальная концентрация растворенной соли составляет, как правило, 1 моль/дм³. Устойчивость лития в таких растворителях обусловлена существованием на металле пассивной пленки, препятствующей его самопроизвольному растворению.

Активным веществом положительных электродов служат различные неорганические соединения, находящиеся либо в растворенном виде в электролите, либо представляющие собой твердую фазу, нанесенную на токоотвод. Если активное вещество растворено в электролите, то такие источники тока называют *элементами с жидким окислителем*. К ним относят системы литий — диоксид серы и литий — тионилхлорид.

В качестве *твердых активных веществ* применяют оксиды (диоксид марганца, оксиды молибдена, оксиды меди) и халькогениды (сульфиды железа, сульфид титана, сульфид меди и др.) металлов, а также фторированный углерод. Их смешивают с токопроводящими добавками (сажа и графит) и связующими веществами и наносят на никелевую сетку методом прессования или намазывания, обеспечивая высокую пористость актив-

ной массы. При работе элемента восстановление активного вещества положительного электрода происходит в твердой фазе либо до металла (оксид и сульфид меди), либо с образованием нестехиометрических соединений внедрения лития в оксид или халькогенид (оксид марганца, оксиды молибдена, сульфид титана).

Электроды в литиевых элементах расположены плоскопараллельно, соосно или спирально. Элементы имеют преимущественно *дисковую* или *цилиндрическую конструкцию*.

В связи со сравнительно низкой скоростью восстановления твердых соединений в апротонных растворителях по сравнению с водными растворами и более высоким внутренним электрическим сопротивлением удельная мощность литиевых элементов несколько ниже, чем у лучших элементов с водным электролитом.

Цель работы — изготовить макет литиевого элемента и изучить его электрические характеристики в зависимости от режима разряда и состава активной массы положительного электрода.

Методика проведения работы

Конструкция макета дискового элемента представлена на рис. 39.1. Он состоит из фторопластового цилиндра 3 с внутренним отверстием сечением 1 см². В отверстие снизу плотно вставляют стальной пуансон 7, а сверху — пуансон 1, к ним присоединяют токоотводы 2. При вынутом пуансоне 1 на пуансон 7 наносят несколько миллиграммов активной массы положительного электрода 6, которую готовят смешиванием активного вещества (MnO₂, MoO₃) с 20 % сажи и растиранием в фарфоровой ступке. Все компоненты активной массы и посуда должны быть тщательно высушены. После нанесения сухой активной массы на нее необходимо капнуть одну каплю электролита (обезвоженный одномолярный раствор перхлората лития в пропиленкарбонате). На активную массу следует поместить вырезанную по размеру отверстия мембрану из нетканого полипропилена 5 и капнуть на нее несколько капель электролита. На нижнюю часть пуансона 1 закрепить литиевую фольгу 4, для чего на нижней поверхности пуансона делают накатку. Пуансон вставляют в макет и на него помещают груз 1—3 кг. Разряд элемента проводят на постоянное электросопротивление, значение которого приближенно рассчитывают, исходя из напряжения элемента и плотности тока 1 мА/см². При разряде постоянным током используют потенциостат.

Кроме общих правил по технике безопасности, приведенных в главе 6, при выполнении работы должны соблюдаться следующие правила:

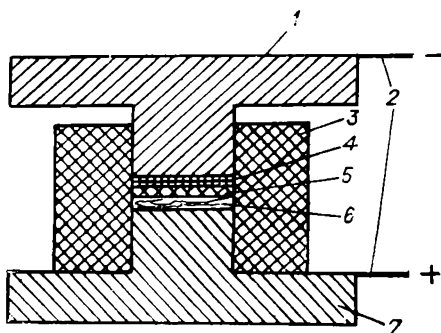


Рис. 39.1. Устройство макета литиевого элемента:

1, 7—пуансоны; 2—токоотводы; 3—фторопластовый цилиндр; 4—литиевая фольга; 5—мембрана; 6—активная масса положительного электрода

работу желательно проводить в сухом боксе; в случае его отсутствия сборку элементов проводить в металлической тяге, а разряд — в сухом эксикаторе;

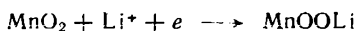
работу с литием проводить в резиновых перчатках;

при попадании электролита на кожу следует промыть ее проточной водой;

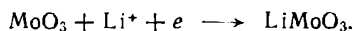
отходы лития помещать в специальный сосуд с керосином.

В а р и а н т I. Влияние соотношения компонентов активной массы на электрические характеристики элемента

В макет помещают последовательно активную массу, содержащую MnO_2 или MoO_3 с 10, 20, 30 и 40 % сажи. Количество активной массы рассчитывают на продолжительность разряда 2—3 ч при плотности тока 1 мА/см^2 , исходя из условия, что восстановление активного вещества протекает по реакции:



или



Для ускорения работы можно использовать несколько макетов. Макеты подсоединяют к потенциостату и измеряют напряжение разомкнутой цепи (НРЦ). Затем включают нагрузку 1 мА/см^2 и получают зависимость напряжения от времени. На одном рисунке следует построить зависимость напряжения от времени для различного соотношения компонентов активной массы. Результаты представляют в виде табл. 39.1.

По разрядным кривым определяют емкость элемента в зависимости от соотношения компонентов активной массы. Требуется рассчитать коэффициент использования активного вещества, построить зависимость коэффициента использования

Т а б л и ц а 39.1

Результаты разряда элементов

Теоретическая емкость....мА·ч

1) Массовая доля сажи в активной массе, %							
10		20		30		40	
время, с	напряжение, В	время, с	напряжение, В	время, с	напряжение, В	время, с	напряжение, В

активного вещества от массовой доли сажи в активной массе и дать объяснение полученных результатов.

В а р и а н т II. Влияние режима работы на электрические характеристики элемента

Требуется собрать три макета с активной массой одного состава (20 или 30 % сажи) и снять разрядные кривые при плотности тока 1,2 и 5 мА/см² (или при разряде элементов на различные постоянные электрические сопротивления). Результаты представить в виде табл. 39.2.

На одном рисунке в координатах «напряжение — емкость» строят разрядные кривые при плотности тока 1, 2 и 5 мА/см². Следует определить разрядную емкость элементов, построить зависимость коэффициента использования активного вещества от плотности тока и дать объяснение полученным результатам.

В а р и а н т III. Влияние концентрации электролита на электрические характеристики элемента

Работу выполняют аналогично вариантам I и II. При сборке макетов используют электролит с концентрацией перхлората лития 0,5, 1,0 и 2,0 моль/дм³. Требования к отчету такие же, как в вариантах I и II.

Т а б л и ц а 39.2

Результаты разряда элементов

Количество активной массы.... мг.

Теоретическая емкость..... мА·ч.

Плотность тока, мА/см ²					
1		2		5	
время, с	напряжение, В	время, с	напряжение, В	время, с	напряжение, В

В а р и а н т IV. Сравнение электрических характеристик элементов различных систем

Работу выполняют аналогично вариантам I — III. Собирают макеты с активной массой, содержащей MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 с добавкой 20 или 30 % сажи. Электролит — одномолярный раствор перхлората лития в пропиленкарбонате. Предварительно рассчитывают теоретическую емкость элементов. После измерения НРЦ снимают разрядные характеристики при плотности тока 1 мА/см^2 и строят их на одном рисунке. Результаты заносят в таблицу аналогичную табл. 39.2. Следует сравнить характер разрядных кривых и среднее напряжение разряда (оксид молибдена восстанавливается в две стадии). Определяют емкость при разряде. Рассчитывают коэффициент использования активного вещества.

РАБОТА 40. ВОДОАКТИВИРУЕМЫЙ МЕДНО-МАГНИЕВЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Введение

В основе медно-магниевого элемента лежит электрохимическая система $Mg|NaCl|CuCl$. Он является типичным представителем группы водоактивируемых химических источников тока одноразового действия. Водоактивируемые батареи (их также называют наливными) вместе с ампульными и тепловыми батареями образуют класс *активируемых*, или *резервных первичных источников тока*. Их отличительная особенность заключается в том, что в период хранения электроды не контактируют с жидким электролитом и приводятся в рабочее состояние (активируются) непосредственно перед разрядом источника тока.

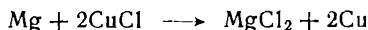
Преимуществом водоактивируемых батарей по сравнению с другими резервными батареями является доступность и неагрессивность электролита, заливаемого в элементы, — им служит природная вода, пресная или соленая (морская). Поэтому водоактивируемые источники тока имеют чрезвычайно простое устройство и наиболее безотказны в работе.

Медно-магниевый элемент (или батарея) состоит из блока электродов, помещенного в негерметичный корпус, имеющий отверстия для заполнения водой. Отрицательные электроды изготовлены из тонкого листа сплава магния (например, МА-2 или МА-8), положительные электроды представляют собой токопроводящий сетчатый каркас, на который нанесен тонкий слой хлорида меди(I). Используются пористые сепараторы из бумаги, ткани или нетканого материала.

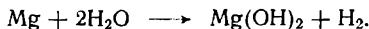
Активация элемента начинается немедленно после погружения его в воду и включает несколько стадий: заполнение внутреннего пространства водой, пропитка пористого сепаратора, активация магниевого анода и катода из хлорида меди. Роль

активатора магния (как и токопроводящей добавки) выполняет хлорид-ион как компонент морской воды. Активация пресной водой становится возможной благодаря тому, что бумажные сепараторы при изготовлении элемента пропитывают раствором хлорида калия. Поэтому на начальной стадии активации происходит обогащение электролита ионами Cl^- за счет растворения соли, содержащейся в сепараторе. Однако скорость приведения батареи в рабочее состояние существенно зависит от исходного состава и температуры электролита. Например, батарея «Маячок-2» активируется за время от 3 (морская вода, 20—35 °C) до 30 мин (пресная вода, 4 °C). Медленная активация обычно сочетается с относительно невысоким саморазрядом: серийные батареи типа «Маячок» после приведения их в состояние готовности могут разряжаться в течение 16 ч и более. Емкость элементов лимитирует магниевый анод.

Разрядный процесс описывается суммарным уравнением



и сопровождается саморазрядом отрицательного электрода по уравнению:



С ростом разрядного тока скорость саморазряда увеличивается, наблюдается известный из теоретической электрохимии *отрицательный разностный эффект* (или *дифференц-эффект*). Из-за этого заметно снижается потенциал магниевого электрода (в морской воде — до —1,4 В по сравнению со стандартным потенциалом равновесия $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$, равным —2,37 В); падает коэффициент использования магния (до 65 % и ниже); наблюдается энергичное тепловыделение, ускоряющее саморазряд.

К достоинствам медно-магниевого аккумулятора наряду с удовлетворительной сохранностью в залитом состоянии следует отнести достаточно стабильную разрядную характеристику в интервале 1,4—1,2 В, а также сохранение работоспособности при температуре до —70 °C (при условии приведения в действие при температуре выше 0 °C), что объясняется экзотермичностью реакции разряда магния. Среди недостатков, кроме медленной активации, следует отметить необходимость защищать активную массу катода от воздействия влаги и кислорода воздуха. Хлорид меди(I) гигроскопичен и гидролизуеться до оксида меди(I), а под действием кислорода воздуха окисляется с образованием основной соли состава $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Электрохимическая активность катода при этом резко падает.

Удельная энергия медно-магниевого аккумулятора при наиболее благоприятных условиях разряда (плотность тока 50—200 А/м², комнатная температура) составляет около 40 Вт·ч/кг.

Цель работы — изготовить макет водоактивируемого медно-магниевого элемента, определить время его активации и получить разрядные характеристики в зависимости от режима разряда.

Методика проведения работы

Исследуемый элемент представлен на рис. 40.1 и состоит из трех магниевых анодов 1 и двух катодов 2 из хлорида меди (I) размером 5×2 см каждый. В качестве сепаратора 3 используют фильтровальную бумагу. Для приведения элемента в рабочее состояние электродный блок погружают в сосуд 4 с 3 % раствором NaCl, имитирующим морскую воду.

Магниевые электроды представляют собой тонкие пластины магниевого сплава марки МА-8 и не требуют специальной подготовки. Электроды из хлорида меди (I) изготавливают по технологии, сущность которой сводится к приготовлению пасты, состоящей из чистого хлорида меди (I) и связующего (раствор полистирола в толуоле), и намазке ее на сетчатый медный каркас электрода.

Чистый хлорид меди (I) представляет собой белые кристаллы, быстро зеленеющие на воздухе вследствие образования основной соли меди (II). Для приготовления пасты рекомендуется пользоваться свежевосстановленным хлоридом меди (I), электрохимическая активность которого будет максимальной.

Для получения чистого препарата 20 г хлорида меди (I), загрязненного основными солями, восстанавливают при нагревании (*не доводя до кипения!*) в растворе состава:

Медный порошок или мелкие медные стружки	5 г
HCl (плотность 1,19 г/см ³)	10 см ³
Вода	100 см ³

В результате в осадок выпадают белые кристаллы CuCl. Раствор декантируют, осадок промывают на воронке Бюхнера этиловым спиртом для предохранения от быстрого окисления и сушат на фильтровальной бумаге.

Связующее готовят растворением 3 г полистирола в 20 см³ толуола (*все операции с толуолом производят под тягой!*).

В полученную порцию связующего добавляют 15 г чистого CuCl и смесь тщательно перемешивают до получения густой однородной пасты. Пасту наносят шпателем на медную сетку, натянутую для придания жесткости на медный проволоочный каркас. Концы проволоки образуют токоотвод электрода. После 10-минутной просушки в вытяжном шкафу электроды готовы к сборке элемента. Собранный электродный блок взвешивают.

Схема лабораторной установки для испытания макета медно-магниевого элемента показана на рис. 40.1. Установка имеет некоторые особенности. Элемент приводят в рабочее состояние при замкнутой электрической цепи. Разряд элемента проводят через постоянное омическое сопротивление, поэтому в процессе активации элемента повышается и напряжение,

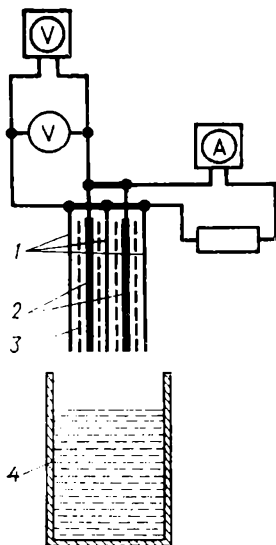
Рис. 40.1. Схема лабораторной установки для приведения в рабочее состояние и разряда водоактивируемого медно-магниевого элемента:

1 — магниевые аноды; 2 — катоды из хлорида меди (I); 3 — бумажный сепаратор; 4 — сосуд с искусственной морской водой

и токовая нагрузка. Для регистрации этих изменений в схему включены самопишущие вольтметр и амперметр, а также контрольный стрелочный вольтметр класса точности 0,5.

Ход выполнения работы следующий. Через 1 мин после включения протяжки ленты вольтметра и амперметра блок электродов опускают в сосуд с искусственной морской водой. Одновременно включают секундомер. Время, при котором напряжение перестает расти, фиксируют как момент окончания активации элемента. При разряде периодически измеряют напряжение по контрольному вольтметру, что позволит позднее более точно расшифровать диаграмму «напряжение — время». Разряд прекращают после начала резкого падения напряжения.

После опыта диаграммы напряжения и тока расшифровывают, обозначив масштаб осей, а также записав значения характерных точек на полученных кривых. Разрядную емкость рассчитывают при условии разряда элемента до конечного напряжения 0,5 В. Удельную энергию элемента находят без учета массы электролита. Время активации элемента определяют как промежуток времени от момента погружения до момента достижения максимального напряжения.



В а р и а н т I. Влияние режима разряда на время активации и электрические характеристики медно-магниевого элемента

В содержание задания входит проведение двух опытов при разряде элементов на омические сопротивления R_1 и R_2 , которые находят расчетным путем. Для расчета принимают среднее разрядное напряжение равным 1,0 В и ток разряда, соответствующий плотности тока 500 и 200 А/м². Желательно кривые «напряжение — время» на диаграмме самописца для обоих опытов совместить. Для этого после первого опыта диаграммную ленту перематывают в обратном направлении до исходной позиции, а погружение второго элемента в электролит совмещают на диаграмме с моментом погружения первого элемента.

Полученные результаты позволяют провести обсуждение опытных данных. Диаграммы прикладывают к отчету, который

должен содержать расчет времени активации и удельной энергии элемента в зависимости от условий разряда.

В а р и а н т II. Влияние концентрации электролита на время активации и электрические характеристики медно-магниевого элемента

В этом варианте в качестве электролита в опыте I используют 3 %, а в опыте 2 — 0,5 % растворы NaCl. Плотность тока в обоих случаях около 500 А/м².

В остальном вариант II идентичен варианту I, аналогичны и требования к отчету.

РАБОТА 41. АМПУЛЬНЫЙ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Введение

В ампульных батареях используют такие электрохимические системы, которые способны обеспечить высокие удельные электрические характеристики, но обладают высоким саморазрядом. Поэтому в процессе хранения такой батареи в нерабочем состоянии электролит в ней не контактирует с электродной активной массой, как в аккумуляторах или сухих элементах, а заключен в отдельную емкость — ампулу.

Ампульные источники тока имеют некоторое сходство с водоактивируемыми батареями: в тех и в других электродные блоки находятся в сухозаряженном состоянии; в неактивированном состоянии они сохраняют электрическую емкость достаточно долгое время, исчисляемое годами; приводятся в рабочее состояние путем заполнения элементов электролитом, а в залитом состоянии имеют весьма ограниченный срок службы, исчисляемый часами.

Отличительной особенностью ампульных батарей является то, что в них используют весьма агрессивные электролиты, обладающие высокой электрической проводимостью (как правило, концентрированные кислоты или щелочи), а заливка электролита в элементы производится под давлением. Это приводит к существенному различию технико-эксплуатационных характеристик по сравнению с водоактивируемыми батареями: приведение элементов в действие протекает интенсивно, занимая иногда доли секунды, а наиболее эффективными являются форсированные режимы разряда. Автоматически активируемая ампульная батарея — сложный агрегат, в состав которого кроме блока элементов входят системы, обеспечивающие хранение электролита, подачу его в требуемый момент в элементы, вывод газообразных продуктов саморазряда, термостатирование при пониженной температуре окружающей среды.

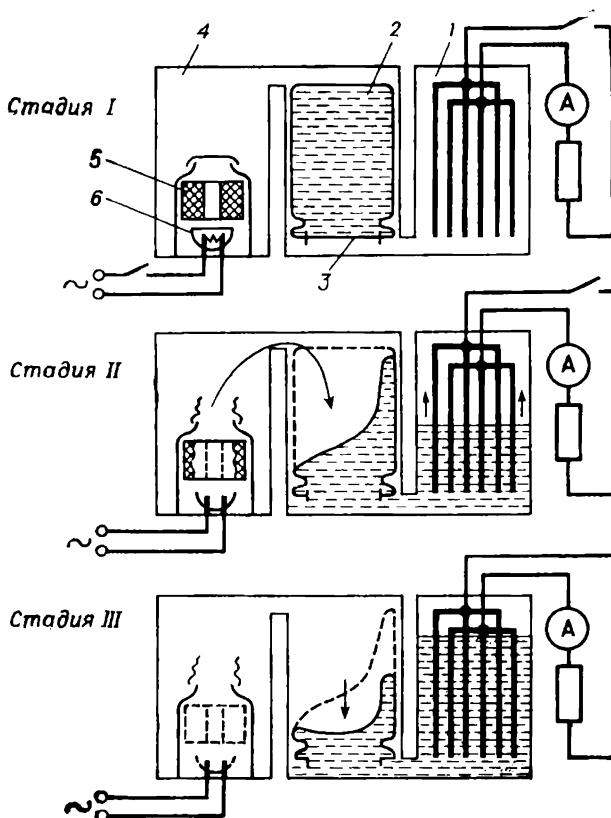


Рис. 41.1. Схема приведения ампульного элемента в действие:

Стадия I—исходное нерабочее состояние элемента; стадия II—процесс заливки электролитом и активации элемента; стадия III—рабочее состояние элемента; 1—элемент с электродами в сухозаряженном состоянии; 2—пластмассовая ампула с электролитом; 3—полиэтиленовая мембрана; 4—ресивер; 5—пиротехническая смесь; 6—электровоспламенитель

Стадии приведения ампульной батареи в действие показаны на рис. 41.1. В стадии I ампульная батарея находится в нерабочем состоянии. Сухозаряженный элемент 1 с электролитом не контактирует, а сам электролит находится в эластичной пластмассовой ампуле 2 и отделен от элемента полиэтиленовой мембраной 3. В стадии II в требуемый момент в цепь электровоспламенителя подается напряжение от внешнего источника тока. Происходит воспламенение пиротехнической смеси, и мгновенно возросшее давление газов приводит к разрыву ампульной мембраны. Электролит под давлением устремляется в элемент. Напряжение на элементе начинает возрастать. В стадии III элемент находится в рабочем состоянии.

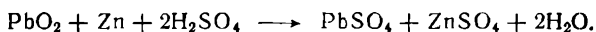
Как и в случае водоактивируемых элементов, контакт электролита с электродами не является достаточным условием мгновенного приведения в рабочее состояние ампульной батареи. Требуется некоторое время, необходимое для пропитки сепаратора электролитом, а также для выведения электродов из состояния пассивности, в котором они могут находиться. Но в отличие от наливных элементов активация ампульных элементов протекает быстро, занимая от долей секунды до десятков секунд в зависимости от природы активных масс и электролита, материала сепараторов, конструкции элемента, способа подачи электролита и других факторов.

Время приведения ампульной батареи в действие является важнейшей эксплуатационной характеристикой. Оно складывается из времени заливки элементов электролитом и времени собственно активации. Поэтому время приведения в действие элемента на рис. 41.1 равно промежутку от момента подачи импульса тока на электровоспламенитель до момента достижения элементом номинального напряжения, а время активации — от момента появления напряжения на элементе до момента достижения им номинального значения.

Принцип действия и особенности разрядной характеристики ампульной батареи удобно изучать на модели, представляющей собой макет кислотного свинцово-цинкового ампульного элемента.

Активным веществом положительного электрода свинцово-цинкового элемента является диоксид свинца, активным веществом отрицательного электрода — металлический амальгамированный цинк. В качестве сепаратора используют кислотостойкие синтетические ткани или нетканый материал. Электролитом служит концентрированная серная кислота.

В основе работы свинцово-цинкового элемента лежит следующая токообразующая реакция:



Электродные реакции рассматриваемого элемента аналогичны реакциям, протекающим на электродах свинцового аккумулятора при его разряде. Однако в отличие от свинцового аккумулятора, в котором на обоих электродах образуется труднорастворимый сульфат свинца, на отрицательном электроде свинцово-цинкового элемента образуется хорошо растворимый сульфат цинка. Это позволяет значительно увеличить коэффициент использования активной массы. Замена свинца на цинк повышает, кроме того, разрядное напряжение, которое достигает 2,5 В.

В результате удельные характеристики свинцово-цинковой батареи значительно выше, чем у свинцовой аккумуляторной батареи той же емкости. Этому способствует и более низкий

электрохимический эквивалент у цинка по сравнению со свинцом $[1,22 \text{ по сравнению с } 3,86 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})]$.

Серьезным недостатком цинка в качестве анодного материала в сульфатном электролите является его электрохимическая необратимость, а также высокий саморазряд. Поэтому свинцово-цинковый элемент можно использовать только в составе батареи ампульной конструкции, при этом удельная энергия подобной батареи в режиме 18-минутного разряда достигает $64 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$, т. е. примерно на порядок превышает удельную энергию свинцового аккумулятора.

Свинцово-цинковые ампульные элементы имеют ряд специфических достоинств, таких, как: высокое рабочее напряжение, стабильность разрядной характеристики, хорошая работоспособность при форсированных режимах разряда, относительно низкая стоимость. Этим элементам присущи и общие преимущества, характерные для лучших резервных химических источников тока других систем: постоянная готовность к приведению в действие в течение всего срока хранения, отсутствие необходимости в каком-либо уходе.

К недостаткам свинцово-цинкового элемента относят: чувствительность к температуре окружающей среды (снижение температуры резко уменьшает разрядную емкость), обильное газовыделение при разряде из-за саморазряда цинкового электрода, а также низкая сохранность в состоянии готовности к действию.

Цель работы — изготовить макет свинцово-цинкового ампульного элемента; определить время приведения его в действие и получить разрядную характеристику при заданном токовом режиме.

Методика проведения работы

Схема установки для приведения элемента в рабочее состояние и его разряда показана на рис. 41.2. Исследуемый макет свинцово-цинкового элемента представляет собой блок электродов, помещенный в стеклянный прямоугольный сосуд 1. Электродный блок включает катод 2 из диоксида свинца и два цинковых анода 3 размером $6 \times 4,5 \text{ см}$ каждый. Положительный электрод элемента конструктивно не отличается от положительного электрода свинцового аккумулятора. Каждый из отрицательных электродов состоит из трех перфорированных полос цинковой фольги, приваренных к общей токоотводящей планке. Между электродами находятся мипластовые сепараторы 4. В качестве ампулы используют стеклянную делительную воронку 5, соединенную резиновой трубкой с элементом. Нижний участок трубки лежит на дне во избежание разбрызгивания электролита.

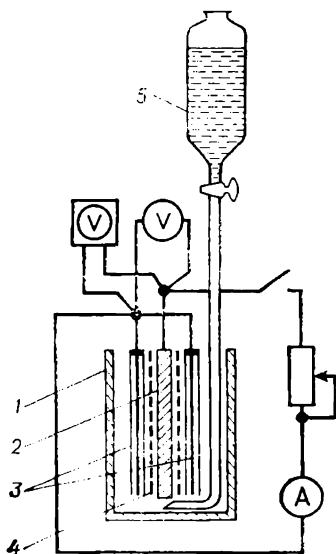


Рис. 41.2. Схема лабораторной установки для приведения в рабочее состояние и разряда ампульного свинцово-цинкового элемента:

1 — стеклянный сосуд; 2 — катод из диоксида свинца; 3 — цинковый перфорированный анод; 4 — мипластовый сепаратор; 5 — делительная воронка (ампула) с электролитом

Отрицательные электроды выдают студенту в готовом виде, положительный пастированный электрод требуется изготовить. Технология изготовления электрода, включая операции приготовления пасты, ее намазки, определения массы активного вещества, формирования пластины, достаточно подробно описана в работе 34. Аналогичны и меры предосторожности при работе с порошкообразными оксидами свинца и серной кислотой.

По сравнению с технологией изготовления аккумуляторных пластин имеются лишь следующие изменения:

1. Состав пасты:

Свинцовый сурик	40 г
Глет	15 г
H_2SO_4 (плотность 1,1 г/см ³)	9 см ³
Вода	До 1 см ³

Количество добавляемой воды определяется консистенцией пасты, которая должна быть достаточно вязкой.

2. При формировании пластины используют вспомогательные свинцовые электроды. Режим заряда положительного электрода следующий: плотность тока 400 А/м² в течение 3 ч, затем 200 А/м² в течение 2 ч.

3. После окончания формирования электрод извлекают из формовочного бака, дают стечь электролиту и электрод подсушивают в сушильном шкафу при 50—60 °С в течение 30 мин.

Изготовленный таким путем электрод готов для сборки элемента.

Электрическая схема дана на рис. 41.2. Она предусматривает разряд элемента на омическое сопротивление, значение которого устанавливают расчетным путем, исходя из среднеразрядного напряжения порядка 2,4 В и тока разряда, указанного в задании.

В исходном состоянии электрическая цепь элемента должна быть разомкнута, самопишущий и стрелочный (контрольный) вольтметры — подключены к токоотводам элемента. Делитель-

Т а б л и ц а 41.1

Опытные и расчетные данные при разряде ампульного элемента

Время от начала опыта, мин	Ток, А	Напряжение, В	Емкость, А·мин	Энергия, Вт·ч

ную воронку 5, перекрытую краном, наполняют необходимым количеством электролита — раствора серной кислоты плотности 1,28 или 1,14 г/см³ в зависимости от задания. Кран делительной воронки должен вращаться без усилий.

Порядок проведения испытания элемента следующий. Включают протяжку ленты самопишущего вольтметра и, спустя минуту, открывают кран делительной воронки, имитируя прорыв ампульной мембраны (см. рис. 41.1, стадия II). Одновременно включают секундомер. После того как весь электролит перетечет в элемент, а напряжение элемента перестанет расти, электрическую цепь замыкают (см. рис. 41.2). По секундомеру определяют время достижения устойчивого напряжения на элементе, соответствующее приведению элемента в рабочее состояние. На ленте самописца этот момент отвечает началу горизонтального участка кривой «напряжение — время». Разряд элемента продолжают до достижения конечного напряжения 1,60 В.

Опытные данные записывают в табл. 41.1.

По данным разряда рассчитывают полную разрядную емкость и энергию, полученную при разряде с учетом среднеарифметического значения напряжения. Время приведения элемента в рабочее состояние находят как по данным замера напряжения стрелочным вольтметром, так и после расшифровки диаграммы самопишущего вольтметра. Расчет коэффициентов использования активной массы каждого из электродов выполняют, как это описано в работе 34.

В а р и а н т I. Влияние токовой нагрузки на электрические характеристики свинцово-цинкового элемента

Проводят испытание двух макетов элементов, одного — при плотности тока 1000 А/м², другого — при 500 А/м². Электролит — раствор серной кислоты плотностью 1,28 г/см³. Электроды из диоксида свинца изготавливают одновременно; формирование пластин ведут в двух формировочных баках, включенных последовательно. Разряд элементов проводят поочередно.

Полученные разрядные характеристики позволяют провести обсуждение влияния токовой нагрузки как на емкость и напряжение элемента, так и на его разрядную энергию. Сравнивают также расходные коэффициенты активных масс элементов. Все эти данные включают в отчет.

В а р и а н т II. Влияние концентрации электролита на электрические характеристики свинцово-цинкового элемента

Разряд в обоих опытах проводят при плотности тока 1000 А/м^2 . В опыте 1 электролитом служит раствор серной кислоты плотностью $1,28$, в опыте 2 — плотностью $1,14 \text{ г/см}^3$. В остальном варианты I и II идентичны.

В а р и а н т III. Влияние температуры электролита на электрические характеристики свинцово-цинкового элемента

Проводят испытание двух макетов элементов при разряде плотностью тока 1000 А/м^2 . Электролит — раствор серной кислоты плотностью $1,28 \text{ г/см}^3$. В опыте 1 температура электролита $20\text{—}25^\circ\text{C}$, в опыте 2 — около 0°C . Электролит охлаждают предварительно в термостате или с помощью смеси толченого льда с водой. Опытные данные обрабатывают так же, как в вариантах I и II. Требования к отчету — те же.

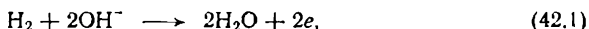
РАБОТА 42. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Введение

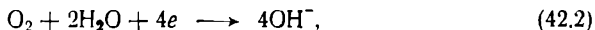
Кислородно-водородный элемент со щелочным электролитом — один из наиболее перспективных современных топливных элементов. Его преимущества заключаются в относительной простоте конструкции, высокой степени надежности, возможности использовать газы без специальной очистки и при низком парциальном давлении, включая использование атмосферного кислорода. Электрохимический эквивалент кислорода значительно ниже, чем у других катодных активных материалов — $0,298 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)}$, а электрохимический эквивалент водорода составляет всего $0,038 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)}$. Кроме того, этот элемент сохраняет достоинства лучших топливных элементов других систем: непрерывность работы в течение относительно длительного времени, отсутствие вредных выделений, высокий коэффициент использования активных веществ, стабильность напряжения в процессе разряда как показатель стационарности системы.

На электродах протекают следующие основные токообразующие реакции:

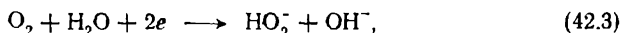
на отрицательном



на положительном



а также



с дальнейшим каталитическим разложением аниона пероксида водорода до газообразного кислорода.

Непременной и очень важной стадией электродного процесса, предшествующей реакциям (42.1) и (42.2), является адсорбция газа на поверхности электрода; только при этом условии происходит ионизация молекул кислорода и водорода.

Стандартный потенциал реакции (42.2) в щелочном электролите при рН 14 составляет 0,40 В, стандартный потенциал реакции (42.3) равен 0,08 В. Таким образом, электродная реакция (42.3) должна в той или иной степени снижать потенциал положительного электрода. Однако в условиях реальной концентрации пероксида водорода в электролите, которая значительно ниже 1 моль/дм³, скорость реакции (42.3) невелика. Поэтому на кислородно-водородном элементе устанавливается достаточно высокое НРЦ (порядка 1,1—1,0 В), а напряжение при разряде тем ниже, чем выше концентрация HO_2^- в приэлектродном пространстве.

Поскольку электродные токообразующие реакции протекают на границе раздела фаз «электролит — газ — твердое вещество (электрод)», необходимо обеспечить длительное сохранение трехфазного раздела, в противном случае элемент выйдет из строя. Это условие выполняется при использовании двухслойных пористых электродов, причем пористость мелкодисперсного запорного слоя, обращенного к электролиту, создается такой, чтобы обеспечить равновесие между давлением газа и капиллярным давлением электролита. Стабилизация равновесия в процессе работы элемента обеспечивается гидрофобизацией электрода путем введения в угольную пористую массу фторопласта, парафина, воска.

Электрохимическая активность угольных электродов достигается введением катализаторов: платины или палладия в структуру отрицательного электрода и серебра или двойных оксидов типа шпинели $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ в структуру положительного электрода.

Цель работы — изучить принцип действия и работоспособность низкотемпературного кислородно-водородного элемента со щелочным электролитом.

Методика проведения работы

Схема установки для испытания топливного элемента дана на рис. 42.1. В левой части рисунка показан топливный элемент, в правой — электролизер для получения кислорода и водорода.

Лабораторный макет топливного элемента состоит из двух кислородных электродов 1 и одного водородного 2, помещенных в корпус из органического стекла 3. Каждый электрод

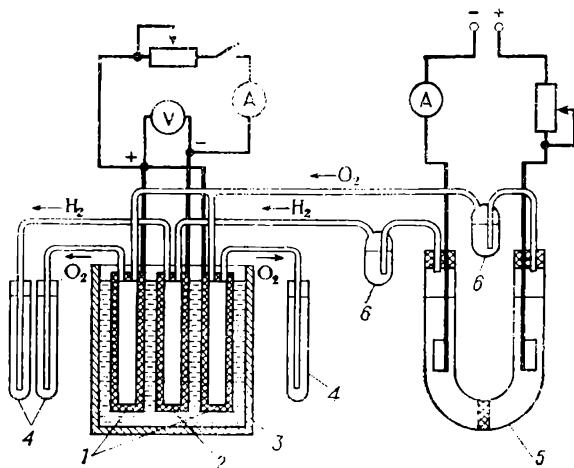


Рис. 42.1. Схема лабораторной установки для испытания кислородно-водородного топливного элемента:

1 — кислородный положительный электрод; 2 — водородный отрицательный электрод; 3 — корпус топливного элемента; 4 — гидравлический затвор; 5 — электролизер для получения кислорода и водорода; 6 — ловушка

представляет собой две угольные пористые пластины прямоугольной формы, соединенные по периметру резиновой прокладкой. Зазор между пластинами образует газовую камеру. Подача газа в камеру и его удаление осуществляются через стальные трубки, размещенные в верхней части электродов. Электролитом служит 40 % раствор КОН. Элемент снабжен гидравлическими затворами 4 для создания небольшого избыточного давления газа в каждой из электродных газовых камер и включен в схему разряда, которая состоит из реостата и амперметра. К борнам элемента подключен вольтметр.

Кислород (окислитель) и водород (топливо) подаются из электролизера 5, представляющего собой U-образную стеклянную трубку, разделенную на катодное и анодное пространства стеклянной диафрагмой. Электроды изготовлены из листового никеля, электролитом служит 25 % раствор КОН. Скорость подачи газов регулируется изменением тока электролиза. Освобождение газов от брызг электролита осуществляется в ловушках 6, наполненных дистиллированной водой.

Для приведения только что залитого электролитом элемента в рабочее состояние требуется предварительная двухсуточная активация электродов, которая заключается в пропускании газов и насыщении ими электродных поверхностей. В ходе активации элемента НРЦ медленно возрастает до 0,9 В. (Активацию можно проводить с перерывами.) После этого элемент сохраняет работоспособность в течение длительного времени.

Т а б л и ц а 42.1

Данные разряда топливного элемента

Номер по порядку	Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Продолжительность разряда, мин	Напряжение, В	Ток электролизера, А

Работа носит демонстрационный характер и заключается в испытании топливного элемента в заданном режиме разряда. Для этого включают ток в цепи электролизера и некоторое время (в пределах 1 ч) пропускают кислород и водород при разомкнутой цепи элемента. Скорость пропускания газов должна соответствовать отношению тока электролиза воды к максимальному разрядному току элемента, равному 3:2. При достижении НРЦ элемента около 0,9 В можно начинать разряд.

Для снятия вольт-амперной характеристики, которая определяет работоспособность химического источника тока при изменении токовой нагрузки, требуется провести разряд элемента при плотности тока 10, 20, 40, 60, 80, 100 А/м². Продолжительность разряда при каждом токе 10 мин.

Результаты измерений напряжения элемента при заданном значении тока заносят в табл. 42.1.

На основании полученных данных строят зависимости «напряжение — время» и «напряжение — плотность тока».

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие положения

Проведение лабораторных работ по прикладной электрохимии связано с применением вредных для здоровья веществ. К таким веществам следует отнести кислоты и щелочи, оксиды азота, соединения хрома, никеля, кадмия и др. Для нормальных условий работы в лаборатории содержание вредных химических веществ в воздухе помещения не должно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК).

Создание нормальных условий работы обеспечивается в первую очередь наличием приточно-вытяжной вентиляции и проведением в вытяжном шкафу тех работ, при которых происходит наибольшее выделение паров и газов вредных веществ.

При электролизе водных растворов и расплавов большую опасность представляет также и поражение электрическим током.

Ток, проходя через тело человека, может вызвать различные электрические травмы: электрические ожоги, электрический удар, может происходить электролитическое разложение крови. Переменный и постоянный ток по-разному воздействуют на организм человека. На тяжесть поражения электрическим током оказывают влияние сила и частота тока, продолжительность его воздействия и путь прохождения, а также индивидуальные особенности организма человека.

Переменный ток промышленной частоты 1 мА уже вызывает физиологические изменения в организме человека; для постоянного тока это значение равно 5 мА. Переменный ток промышленной частоты более 15 мА, при котором человек не может самостоятельно освободиться от источника тока, является опасным. Ток в 50 мА приводит к тяжелым поражениям, а ток в 100 мА, воздействующий 1—2 с, является смертельно опасным. Для постоянного тока опасным считается значение тока 20—25 мА.

При выполнении лабораторных работ студенты обязаны соблюдать правила личной гигиены, техники безопасности и противопожарной охраны. Перед началом лабораторного практикума все студенты должны получить соответствующий инструктаж от преподавателя.

Перед началом работы необходимо включить приточно-вытяжную вентиляцию и проветрить помещение лаборатории. Проводить работы при неисправной вентиляции **запрещается**.

Каждый студент при выполнении лабораторных работ обязан одеть халат и застегнуть его на все пуговицы.

Недопустимо загромождать рабочее место оборудованием и склянками с химическими реактивами и растворами, которые не используются для проведения данной конкретной работы. На рабочем месте не должно быть посторонних предметов (папок, портфелей, сумок, головных уборов, книг и др.). Проходы между лабораторными столами должны быть свободными.

В помещении лаборатории **запрещается**: хранить пищевые продукты, принимать пищу, использовать лабораторную посуду под продукты питания, а также курить.

Меры предосторожности при работе с электролитами, расплавленными солями и металлами

Поскольку большинство растворов, применяемых для обезжиривания, травления, нанесения металлических покрытий и других операций, содержат кислоты и щелочи, при работе с ними следует соблюдать меры предосторожности.

Растворы для химического и электрохимического обезжиривания работают при температурах 60—90 °С, и в процессе обезжиривания возможно выделение водорода, кислорода, брызг и паров щелочи.

Щелочи при попадании на кожу вызывают сильные болезненные ожоги. Особенно опасно попадание брызг растворов щелочей в глаза. Пары щелочных растворов, выделяющиеся при нагревании или в процессе электролиза с газообразными водородом и кислородом, раздражают слизистые оболочки, вызывая кашель.

Операцию химического и электрохимического обезжиривания следует проводить в вытяжном шкафу, защищая руки во время работы резиновыми перчатками. Во избежание попадания брызг и паров щелочного раствора в глаза и дыхательные пути не следует наклоняться над сосудом с раствором для обезжиривания. Обезжиривание венской известью следует проводить только в резиновых перчатках.

Те же предосторожности необходимо соблюдать при работе со щелочными растворами для оловянирования, цинкования, химического оксидирования и анодного окисления цветных металлов, так как электролиты для этих процессов содержат большое количество щелочи.

Операции по травлению черных и цветных металлов могут сопровождаться выделением водорода, оксидов азота, брызг и паров кислот (серной, соляной и азотной).

Концентрированные растворы кислот, попавшие на кожу, вызывают ожоги. Пары кислот, сернистые газы, хлороводород вызывают сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, конъюнктивит и разрушение зубов.

Особо нужно сказать о вредном действии оксидов азота, которые весьма ядовиты. Отравление оксидами азота сопровождается головной болью, сильной одышкой и рвотой. Иногда признаки отравления могут проявиться через несколько часов и часто наступает отек легких.

Травление образцов следует проводить только в вытяжном шкафу. Для защиты рук и глаз от случайного попадания брызг кислот следует пользоваться защитными перчатками и очками.

При никелировании не допускается соприкосновение с электродами не защищенных перчатками рук, так как соединения никеля при длительной работе с ними вызывают экзему.

Процесс хромирования сопровождается выделением паров и брызг хромового ангидрида, который вызывает раздражение слизистых оболочек и изъязвление. При вдыхании паров хромового ангидрида страдают дыхательные пути и стенки желудка.

Для уменьшения возможности образования над ваннами хромирования тумана помимо вентиляции применяют стеклянные или полиэтиленовые пустотелые шарики, которые, плавая на поверхности электролита, предотвращают унос в воздух мельчайших капелек раствора.

Следует отметить и некоторые особенности при работе с расплавленными средами:

- необходимо твердо помнить, что в них можно вводить только тщательно просушенные предметы (электроды, добавки твердых солей и т. д.);

- рабочий инструмент должен быть в исправном состоянии;

- проведение электролиза расплавленных солей возможно только при действующей вентиляции;

- все операции, связанные с загрузкой и перемешиванием расплавленных солей, должны производиться только в защитных очках или щитках.

После окончания работы с любыми химическими веществами следует тщательно вымыть руки и прополоскать рот водой, а рабочее место необходимо как следует убрать.

Основные меры электробезопасности

Поражение постоянным электрическим током может возникнуть при соприкосновении незащищенных участков тела с оголенными токоведущими частями электрической схемы.

Во время выполнения лабораторных работ следует соблюдать некоторые меры предосторожности:

собирать электрическую схему для электролиза только при выключенном из сети выпрямителе, используя при этом провода с хорошей изоляцией;

перед включением постоянного тока необходимо тщательно проверить правильность собранной схемы, чтобы избежать короткого замыкания: запрещается подключение схемы в электрическую цепь без ее проверки преподавателем;

после подачи тока на электролизеры недопустимо касаться оголенных токоведущих частей электросхемы и производить какие-либо переключения в схеме под напряжением;

крепление образцов в клеммах должно быть надежным, в противном случае возможно искрение, которое может привести к «хлопку» водорода, выделяющегося во время электролиза;

при неисправностях в схеме и приборах, возникших в процессе выполнения работ (недопустимый нагрев электрических приборов, реостатов, соединительных проводов и т. п.), немедленно обесточить схему и сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Для предотвращения поражения переменным током необходимо, чтобы все электроприборы и электрооборудование были надежно заземлены, а само оборудование должно быть в исправном состоянии. С неисправными электроприборами работать **запрещается**.

Меры первой помощи

Для оказания первой медицинской помощи в помещении лаборатории на видном и доступном месте должна находиться стандартная (универсальная) аптечка.

При небольших порезах края раны осторожно смазывают йодной настойкой и накладывают стерильную повязку; нельзя промывать рану водой. При глубоких порезах с повреждением артерии нужно выше раны наложить жгут или к месту ранения сильно прижать кусок марли или бинта.

При химических ожогах кислотами и щелочами кожных покровов пораженное место необходимо немедленно обмыть большим количеством воды, а затем обработать 3 %-м раствором бикарбоната натрия (при попадании кислоты) или 1 %-м раствором уксусной или лимонной кислоты (при попадании щелочи).

При поражении глаз их обильно промывают водой, а затем 2 %-м раствором бикарбоната натрия (если попала кислота) или насыщенным раствором борной кислоты (если попала щелочь); промывать глаза следует не менее 15 мин.

Хромовый электролит, попавший на кожу, смывают струей воды; глаза после промывки водой немедленно обрабатывают 1 %-м раствором гипосульфита натрия.

При отравлении оксидами азота пострадавшего выносят на свежий воздух, дают вдыхать кислород. Нельзя делать искусственное дыхание — это может вызвать отек легких.

Во всех случаях после оказания первой медицинской помощи к пострадавшему необходимо вызвать врача или отправить его в медпункт.

При поражении электрическим током:

пострадавшего необходимо освободить от воздействия электрического тока, отключив электроустановку;

если ток быстро отключить нельзя, отделить пострадавшего от токоведущих частей руками, изолировав их резиновыми перчатками, сухой тканью и т. п.

после освобождения пострадавшего от воздействия тока, если он в сознании, уложить его, обеспечить покой, тепло, приток свежего воздуха и немедленно вызвать врача;

если пострадавший дышит редко и судорожно или дыхание и пульс отсутствуют, то немедленно начать искусственное дыхание, продолжая его до прихода врача.

Приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ I

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ УСТАНОВОК ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ

На рис. I изображена схема установки для проведения электролиза с последовательным включением двух (в качестве примера) электролизеров 1 и кулонометра 2. Замыкающие контакты 5 позволяют включать и выключать каждый электролизер в заданный момент времени. Тумблер 6 служит для включения и выключения источника постоянного тока — батареи аккумуляторов, выпрямителя.

Переносным вольтметром можно измерить напряжение на каждом электролизере отдельно. Вместо кулонометра можно применять интегратор тока.

При использовании источников стабилизированного постоянного тока с регулированием тока типа Б5-46, Б5-47 реостаты в электрической цепи не нужны, так же, как кулонометр, поскольку количество прошедшего электричества определяется произведением тока на продолжительность электролиза, как это указано в *приложении IV*.

Для снятия поляризационных кривых и контроля потенциала электрода в процессе электролиза используют измерительные схемы. Схема установки для измерения электродных потенциалов показана на рис. II. В цепь поляризующего тока включен реостат, играющий роль делителя напряжения постоянного тока (R_1). Для расширения интервала и более плавного регулирования тока, что необходимо для получения поляризационных зависимостей, служит реостат R_2 .

В электролизере 1 находятся электроды 2, к которым подведены электролитические ключи с капиллярами 4. Электрод сравнения 5 может быть погружен непосредственно в электролитический ключ. Если же электрод сравнения (например, электрод 6) желательно изолировать от раствора в электролизере, соединение осуществляют через промежуточный сосуд 7 и электролитический ключ 8.

Диафрагму 3 применяют для разделения катодного и анодного пространств. Вместо электролизера 1, показанного в качестве примера на рис. II, можно использовать ячейки других конструкций, в частности поставляемые в комплекте с потенциостатами типа ЯСЭ.

Измерения потенциалов в процессе электролиза можно проводить непосредственно в электролизерах, как это показано, например, на рис. 21.1.

Потенциал исследуемого электрода относительно электрода сравнения E'_x измеряют двумя известными методами. При пользовании потенциометром значение E'_x компенсируют другим известным значением ЭДС так, что в момент равновесия через измерительную цепь ток не проходит. Для прямого отсчета E'_x по шкале прибора применяют вольтметры с высоким входным сопротивлением порядка 10^9 — 10^{10} Ом (типа Ш-1413, ЭВ-74 и др.).

Потенциал исследуемого электрода E_x относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) рассчитывают по формуле: $E_x = E_{с.с.} + E'_x$, где $E_{с.с.}$ — потенциал электрода сравнения (в шкале СВЭ). Если необходимо

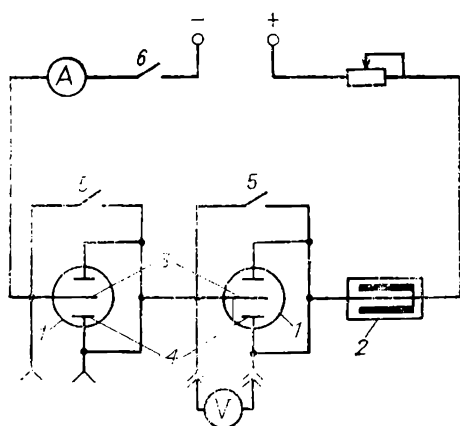


Рис. 1. Принципиальная схема установки для электролиза:

1 — электролизер; 2 — кулонометр; 3 — катод; 4 — анод; 5, 6 — тумблеры

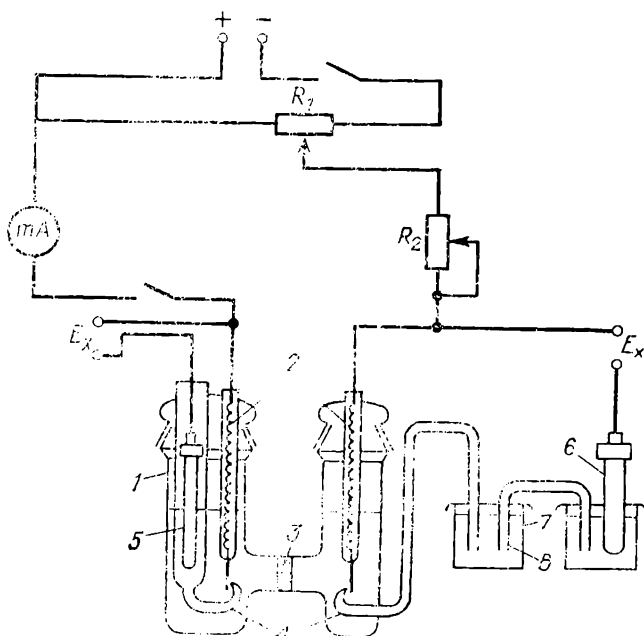


Рис. II. Принципиальная электрическая схема установки для измерения электродных потенциалов:

1 — электролизер; 2 — электроды; 3 — диафрагма; 4 — электролитические ключи с капилляром; 5, 6 — электроды сравнения; 7 — промежуточный сосуд; 8 — электролитический ключ

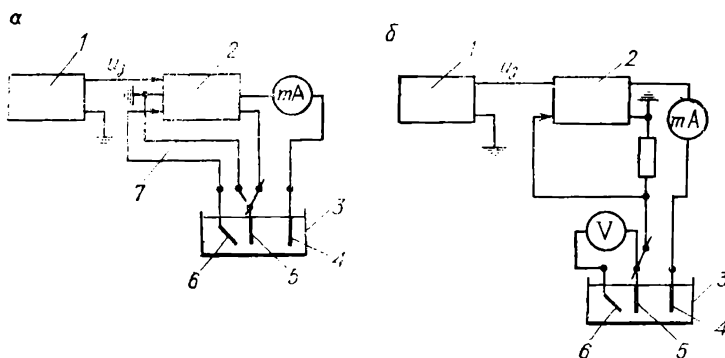


Рис. III. Принципиальные схемы работы:

а — в потенциостатическом (динамическом) режиме; *б* — в гальваностатическом (динамическом) режиме; 1 — источник задающего напряжения; 2 — усилитель; 3 — электрохимическая ячейка; 4 — неполяруемый электрод; 5 — рабочий электрод; 6 — электрод сравнения; 7 — потенциальный провод

проследить за изменением тока, напряжения, потенциала, в схемах, приведенных на рис. I и II, предусматривают регистрирующие приборы — электронные автоматические самопишущие потенциометры: одно- (например КСП-4) или двухкоординатные (например ЛКД-4) приборы. Для снятия поляризационных кривых и измерения при контролируемом потенциале или токе целесообразно использовать потенциостат. Принципиальные схемы работы потенциостата показаны на рис. III.

Измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации потенциостата.

Потенциостатический и потенциодинамический режимы снятия поляризационных кривых рекомендуется использовать в случае сложной зависимости тока от потенциала, например наличия спада тока при линейном возрастании потенциала или если такой спад-подъем возникает периодически с течением электролиза.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

Перед нанесением покрытий поверхность образцов должна быть тщательно очищена от механических загрязнений, жировых и оксидных пленок.

В зависимости от материала образцов подготовку их поверхности производят по одной из схем, приведенных в табл. I-3.

Если подготовленный образец подлежит взвешиванию (для определения выхода по току), то после активирования и промывки холодной водой поверхность должна быть возможно быстрее высушена (во избежание окисления). Это достигается промывкой в горячей воде и сушкой теплым сжатым воздухом или лучше промывкой в спирте.

После нанесения покрытия и промывки сначала холодной, затем горячей водой образцы сушат аналогичным образом.

Таблица 1

**Последовательность операций при подготовке поверхности
медных и латунных образцов перед нанесением покрытий**

Операция	Состав раствора		Режим работы	
	компонент	концентрация, г/дм ³	температура, °С	продолжительность, мин
1. Обезжиривание				
а) химическое	Na ₂ CO ₃	20—30	60—80	5—10
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	25—30		
	Синтанол ДС-10	3—5		
б) электрохимическое (на катоде)	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	25—30	50—60	1—2
в) протирка венской из- вестью или смесью тонкодисперсных по- рошков CaO : MgO (10 : 1) в виде каши- цы	—	—	—	—
2. Промывка водой:				
после операций «а» и «б»	—	—	60	1—2
после операции «в»	—	—	18—25	1—2
3. Травление глянцевого	H ₂ SO ₄	900	18—25	До 10
	HNO ₃	450		
	NaCl	5—10		
4. Промывка водой	—	—	18—25	1—2
5. Активирование	H ₂ SO ₄	30	18—25	Пример- но 1
6. Промывка водой	—	—	18—25	1—2

Примечания. 1. Электрохимическое обезжиривание проводят при плотности тока 0,3—1 кА/м².

2. Операции 3 и 4 выполняют только перед нанесением блестящих покрытий.

3. Растворы, используемые в операциях 1, 3, 5, включены в ГОСТ 9.305—84.

Таблица 2

**Последовательность операций при подготовке поверхности
образцов из алюминия перед анодным оксидированием**

Операция	Состав раствора		Режим работы	
	компонент	концентрация, г/дм ³	температура, °С	продолжительность, мин
1. Обезжиривание химическое	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	30	60—70	5—10
	Na ₂ CO ₃	30		
	Жидкое стекло	30		
2. Промывка горячей водой	—	—	60	1—2
3. Промывка холодной водой	—	—	18—25	1—2
4. Травление химическое	NaOH	100	50—60	0,5—1
5. Промывка горячей водой	—	—	—	1—2

Продолжение

Операция	Состав раствора		Режим работы	
	компонент	концентрация, г/дм ³	температура, °С	продолжительность, мин
6. Промывка холодной водой	—	—	18—25	1—2
7. Осветление	HNO ₃	350—450	18—25	0,25—0,5
8. Промывка холодной водой	—	—	18—25	1—2
9. Электрополирование	H ₃ PO ₄	730—860	60—80	3—5
	H ₂ SO ₄	580—640		
	Катапин БПВ	0,5—1,0		
	Триэтаноламин	4—6		
10. Промывка холодной водой	—	—	18—25	1—2

Примечания. 1. Электрополирование проводят при плотности тока 2—5 кА/м².
 2. Операции 4—8 выполняют только для образцов, покрытых оксидами. При электрополировании операции 4—8 исключают.
 3. Растворы, используемые в операциях 1, 4, 7, 9, включены в ГОСТ 6.305—81.

Таблица 3

Последовательность операций при подготовке поверхности стальных образцов перед нанесением покрытий

Операция	Состав раствора		Режим работы	
	компонент	концентрация, г/дм ³	температура, °С	продолжительность, мин
1. Обезжиривание				
а) химическое	NaOH	5—15	60—80	5—20
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	15—35		
	Na ₂ CO ₃	15—35		
	Синтанол ДС-10	3—5		
б) электрохимическое	Na ₂ CO ₃	20—40	60—80	2—3 (на катоде), затем 1—2 (на аноде)
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	20—40		
в) протирка ветошью или смесью тонкодисперсных порошков CaO : MgO (10 : 1) в виде кашицы	—	—	—	—
2. Промывка водой:				
после операций «а» и «б»	—	—	60	1—2
после операции «в»	—	—	18—25	1—2

Продолжение

Операция	Состав раствора		Режим работы	
	компонент	концентрация, г/дм ³	температура, °С	продолжительность, мин
3. Травление химическое	HCl или H ₂ SO ₄ Ингибитор KH-1	150—200 5—7	18—40	3—10
4. Промывка водой	—	—	18—25	1—2
5. Очистка от шлама про- тиркой венской известью	—	—	—	—
6. Промывка водой	—	—	18—25	1—2
7. Активирование	H ₂ SO ₄	5—100	18—25	0,5—1
8. Промывка водой	—	—	18—25	1—2

Примечания: Электрохимическое обезжиривание проводят при плотности тока 0,5—1 кА/м².

2. Операции 3—6 выполняют только для образцов, имеющих на поверхности видимые следы окисления.

3. Растворы, используемые в операциях 1, 3, 7, включены в ГОСТ 9.305—84.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

ВЫБОР ПЛОЩАДИ ПОКРЫВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ФОРМЫ ОБРАЗЦОВ В РАБОТАХ ПО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЮ МЕТАЛЛОВ

Площадь покрываемой поверхности образцов. Площадь поверхности выбирают, руководствуясь следующими соображениями.

1. В лабораторных условиях целесообразно работать с относительно небольшими значениями тока (до 4—6 А), так как в противном случае в электролите малого объема трудно поддерживать постоянную температуру из-за выделения джоулевой теплоты. Однако использование очень малых значений тока требует специальных точных электроизмерительных приборов, высокоомных реостатов. Поэтому для процессов электролиза, проходящих при низкой плотности тока, поверхность образца желательно подбирать так, чтобы $I = 0,05 \div 0,1$ А.

2. Выбор площади поверхности зависит также и от цели получения покрытия.

а. При определении выхода по току с необходимой для данного случая точностью требуется достаточная масса получаемого осадка, которую можно регулировать изменением продолжительности электролиза и поверхности образца. Последнее более целесообразно для экономии времени и совершенно необходимо, если выход по току надо определить при заданной толщине покрытия.

б. Для оценки внешнего вида, определения пригодности покрытия и качественного определения коррозионной устойчивости площадь поверхности образца должна быть 0,2—0,25 дм².

Форма образца. Если образцы вырезают из металлической фольги или ленты, они могут иметь форму диска или прямоугольника; в последнем случае углы закругляют, чтобы уменьшить концентрацию линий тока и предотвратить образование дендритов и губки. Образцы должны иметь токоподвод для закрепления в клемме катодной штанги, подводящей ток. Токоподвод не должен быть погружен в раствор; его приблизительная ширина 0,5—0,7 см, длина токоподвода определяется необходимым расстоянием между уровнем электролита в электролизере и катодной штангой. В сравнении с плоскими образцами более равномерное распределение тока и металла по поверхности достигается на образцах цилиндрической формы с закругленным торцом и особенно на образцах в форме шара.

РАСЧЕТ ВЫХОДА ПО ТОКУ МЕТАЛЛА, СРЕДНЕЙ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Расчеты выхода по току металла, средней толщины покрытия и продолжительности электролиза основаны на законах Фарадея.

Обозначим: m_M — масса металла, выделившегося на катоде, г; $g = \mathcal{E}_M/F$ — электрохимический эквивалент осаждаемого металла, г/(А·ч); $\mathcal{E}_M$ — эквивалентная масса металла, г; F — число Фарадея ($F=26,8$ А·ч; I — ток, А; τ — продолжительность электролиза, ч; τ_1 — то же, мин; m_{Cu} — масса меди, выделившейся на катоде медного кулонометра, г; $g_{Cu} = \mathcal{E}_{Cu}/F$ — электрохимический эквивалент меди, г/(А·ч); $q = m_{Cu}/g_{Cu} = I\tau$ — количество прошедшего электричества, А·ч; d — толщина покрытия, мкм; γ — плотность металла, г/см³; S — площадь поверхности покрытия, м²; i_k — катодная плотность тока при электроосаждении металла, А/м².

Выход по току металла ВТ (%) равен:

$$BT = \frac{m_M}{qg_M} \cdot 100 = \frac{m_M}{I\tau g_M} \cdot 100. \quad (1)$$

Если для определения q используют медный кулонометр, то:

$$BT = \frac{m_M g_{Cu}}{g_M m_{Cu}} \cdot 100. \quad (2)$$

При электроосаждении сплава в уравнение (2) вместо g_M подставляют его электрохимический эквивалент $g_{спл}$ [г/(А·ч)], рассчитанный по формуле: $g_{спл} = g_1 g_2 / (g_1 N_2 + g_2 N_1)$, где g_1 и g_2 — электрохимические эквиваленты компонентов сплава; N_1 и N_2 — массовые доли металлов в сплаве.

Состав раствора для кулонометра (г/дм³): $CuSO_4$ — 200—250; H_2SO_4 — 50; температура 18—20 °С; аноды — медь, катоды — латунные или медные пластины; катодная плотность тока — 50—150 А/м². При более высокой плотности тока образуется некомпактный, легко осыпавшийся осадок меди (особенно при большой его толщине), что может дать большую погрешность при взвешивании.

При электролизе большим током и в течение длительного времени применение кулонометра нецелесообразно из-за слишком больших размеров катода и затруднений, связанных с его взвешиванием на аналитических весах. В этом случае количество прошедшего электричества можно рассчитывать как произведение тока I на продолжительность электролиза τ . Достаточная точность результатов обеспечивается при этом применением проверенного амперметра высокого класса с минимально возможной для данного значения тока погрешностью деления шкалы. Необходимо поддерживать ток строго постоянным и соблюдать рассчитанную продолжительность электролиза; целесообразно также применять кулонометрические интеграторы тока.

Толщина покрытия d равна:

$$d = m_M / (\gamma S). \quad (3)$$

Подставляя значение m_M из уравнения (1) и заменяя $I/S = i_k$, получаем:

$$d = \frac{g_M}{\gamma} \frac{i_k \tau BT}{10^2} = \frac{g_M}{\gamma} \frac{i_k \tau_1 BT}{60 \cdot 10^2}. \quad (4)$$

В этом уравнении g_M/γ — константа для данного металла, выраженная в см³/(А·ч); $i_k \tau$ — количество прошедшего электричества в расчете на 1 м² покрываемой поверхности.

При электроосаждении сплава в уравнение (4) вместо γ подставляют плотность сплава $\gamma_{\text{спл}}$, рассчитываемую по формуле:

$$\gamma_{\text{спл}} = \gamma_1 \gamma_2 / (\gamma_1 N_2 + \gamma_2 N_1).$$

Здесь γ_1 и γ_2 — плотности компонентов сплава; N_1 и N_2 — массовые доли металлов в сплаве.

Продолжительность электролиза. Во всех опытах, где продолжительность электролиза не указана, ее рассчитывают по уравнению (4):

$$\tau = \frac{d\gamma \cdot 10^2}{g_M i_K \text{ ВТ}}; \quad \tau_1 = \frac{d\gamma \cdot 60 \cdot 10^2}{g_M i_K \text{ ВТ}}. \quad (5)$$

При определении продолжительности электролиза в лабораторных электролизерах колокольного или барабанного типа рассчитанное по формуле (5) значение увеличивают на 15—25 % из-за возможного уменьшения толщины покрытия вследствие взаимного трения деталей и недостаточной равномерности их пересыпания.

При расчете выхода по току продолжительность электролиза, так же, как и поверхность образца, выбирают с учетом массы получаемого осадка не менее 0,05 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ V

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОКРЫТИЙ

ГОСТ 9.302—79 ЕСЗКС. «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Правила приемки и методы контроля» предусматривает контроль внешнего вида, степени блеска, толщины, пористости, сцепления, защитной способности и специальных свойств покрытий (микротвердости, удельного и переходного электрического сопротивления, маслостойкости, паяемости, износостойкости, внутренних напряжений) *.

В данном учебном пособии приведены лишь некоторые из этих определений.

V. 1. Методы определения внешнего вида покрытий

Методы основаны на выявлении дефектов поверхности покрытий. Контроль проводят до и после нанесения покрытия при освещенности не менее 30 лк.

V. 2. Измерение блеска покрытий

Блеск металлической поверхности (B) определяется соотношением интенсивностей зеркально-отраженного I_0 и диффузно-рассеянного I_p света и может быть охарактеризован уравнением:

$$B = I_0 / (I_0 + I_p) = I_0 / I_c.$$

Максимальное значение $B = 1$ соответствует условию $I_0 = I_c$.

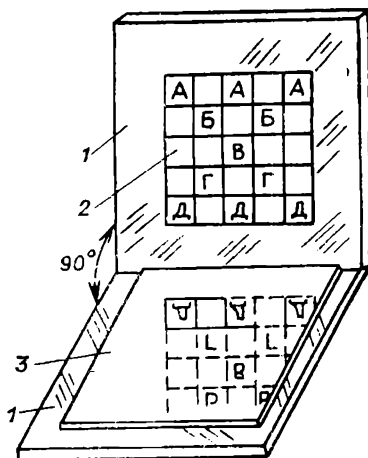
Зеркально отраженный образец и, параллельно, эталоном свет улавливается оптическим или фотоэлектрическим (фотоэлемент) прибором. Коэффициент отражения света (K , %) определяется как отношение: $K = (I_{\text{образца}} / I_{\text{эталона}}) \cdot 100$; эталон — серебряное или алюминиевое зеркало.

Для определения блеска применяют приборы ФБ-2, ФМШ-56м, ФМ-89м, ФМ-59, ФО-1 и другие,

* Методики описаны в работе: Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Контроль электролитов и покрытий, Л.: Машиностроение. 1985.

Рис. IV. Приспособление для определения степени блеска покрытия:

1 — подставка из листа органического стекла;
2 — чертеж; 3 — образец



Методика качественного определения блеска защитно-декоративных покрытий или полированных образцов состоит в оценке резкости отражения сетки или рисунка на испытуемой поверхности (не менее 20×20 мм). Приспособление (рис. IV) представляет собой согнутый под прямым углом лист органического стекла, по размерам соответствующий поверхности образцов. На вертикальной поверхности приклеивают сетку или рисунок, выполненный на ватмане: сетка — черной тушью, универсальный шрифт полужирного начертания, размер 14 — цветной тушью. Образец размещают на горизонтальной поверхности приспособления вплотную к вертикальной поверхности с рисунком. Степень блеска оценивают, сидя за столом, на расстоянии около 30 см от приспособления, на которое свет падает слева и сзади. Степень блеска покрытия оценивают следующим образом: а) зеркальное покрытие — четкость изображения рисунка соответствует изображению в зеркале (эталон); б) блестящее покрытие — отражение рисунка четкое, но верхний конец отражения несколько размыт; в) полублестящее покрытие — отражение рисунка нечеткое; г) матовое покрытие — отражение рисунка заметно только на ближней части образца.

V. 3. Определение толщины покрытий

Методы определения толщины покрытий подразделяют на физические разрушающие (магнитный, электромагнитный, радиационный, оптический гравиметрический), физические разрушающие (металлографический, гравиметрический) и химические (методы струн, капли, кулонометрический) методы.

V. 4. Определение пористости покрытий

Методы выявления пор в покрытии заключаются в воздействии реагентов, дающих окрашенные соединения с ионами металла основы или подслоя. К ним относят: испытание наложением фильтровальной бумаги; испытание заливкой раствором; испытание с применением паст; электрографический и электрохимический методы.

Испытание наложением фильтровальной бумаги. На поверхность образца накладывают фильтровальную бумагу, пропитанную реактивом (табл. 4), таким образом, чтобы между поверхностью образца и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. В случае оловянных покрытий бумагу по мере высыхания несколько раз смачивают раствором. После выдержки в течение времени, указанного в табл. 4, бумагу с отпечатками пор в виде точек или пятен снимают, промывают струей дистиллированной воды и просушивают на чистом стекле.

На многослойных покрытиях (медь — никель — хром) для лучшего выявления пор до меди и стали фильтровальную бумагу с отпечатками пор после промывки накладывают на чистое стекло и на нее равномерно наносят раствор железистосинеродистого калия (40 г/дм^3). При этой обработке исчезают желтые точки (следы никеля).

Т а б л и ц а 4

Составы растворов и режимы испытаний для определения пористости покрытий наложением фильтровальной бумаги

Вид покрытия	Металл основной или металл под-слоя	Концентрация, г/дм ³				Время выдержки, мин	Признак пористости
		K ₃ Fe(CN) ₆	NH ₄ Cl	NaCl	Na ₂ SO ₄		
Хромовое (в том числе многослойное)	Сталь, медь, никель	10 40	30 —	60 —	— 15	5 5	Синие точки — поры до стали, красно-бурые точки — следы до меди, желтые точки — поры до никеля
Хромовое (одно-слойное)	Сталь	10	—	20	—	5	Синие точки — поры до стали
Никелевое (в том числе многослойные)	Сталь, медь, никель	10	—	20	—	5	Синие точки — поры до стали, красно-бурые точки — поры до меди, желтые точки — поры до никеля
Медное	Сталь	10	—	20	—	20	Синие точки — поры до стали
Оловянное	Сталь, никель	10	—	20	—	45	Синие точки — поры до стали, желтые точки — поры до никеля

Для выявления пор до никеля фильтровальную бумагу с отпечатками пор накладывают на чистое стекло и на нее равномерно наносят аммиачный раствор диметилглиоксима (диметилглиоксима — 2 г/дм³, аммиак 25 %-й — 500 см³/дм³). При этом в местах пор образуются точки ярко-розового цвета. Определение пористости хромового покрытия проводят не раньше чем через 30 мин после окончания электролиза.

Следы пор обнаруживают визуально при дневном электрическом освещении (освещенность не менее 30 лк). Подсчет пор осуществляют при помощи стекла, разделенного на квадратные сантиметры, которое накладывают на бумагу с отпечатками пор. Подсчитывают число точек определенного цвета в каждом квадрате и определяют среднее их число по формуле:

$$n_{\text{ср}} = n_{\text{общ}}/S. \quad (6)$$

Здесь $n_{\text{общ}}$ — общее число пор на контролируемой поверхности; S — площадь контролируемой поверхности, см².

Метод погружения. Применяют для определения пористости никелевых, хромовых, оловянных покрытий на стали. Используют раствор состава:

Калий железосинеродистый	2 г	Серная кислота (0,5 н.)	10 см ³
Спирт этиловый (техн.)	200 см ³	Вода дистиллированная	790 см ³
Желатин пищевой	15—25 г		

Для приготовления раствора 2 г железосинеродистого калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют 200 см³ этилового спирта и 10 см³ 0,5 н. раствора серной кислоты. Отдельно замачивают на 2 ч желатин, затем раствор

Выбор индикаторных паст

Вид покрытия	Металл основы	Номер пасты	Время выдержки, мин	Признак пористости
Все виды покрытий (кроме цинкового и кадмиевого)	Сталь	1	3	Красное окрашивание
Все виды покрытий (кроме цинкового и кадмиевого)	Медь и ее сплавы	2	1	Красное окрашивание

подогревают до 50 °С. Раствор желатина переводят в колбу. Доводят объем раствора до метки.

Температура раствора 25—35 °С. Детали равномерно смачивают раствором погружением или кистью; выдерживают в течение 5 мин при 18—30 °С, после чего на контролируемой поверхности подсчитывают число синих точек и рассчитывают пористость по формуле (6).

Метод паст. Этим методом можно определять пористость катодных металлических покрытий на стали, меди, алюминии, цинке и их сплавах, а также неметаллических неорганических покрытий на алюминии и его сплавах. При этом испытываемые образцы могут иметь любую форму.

Пасту наносят (50—100 г на 1 м²) на поверхность покрытия кистью, пульверизатором, окунанием или другим способом, обеспечивающим получение равномерного слоя, и выдерживают не более 10 мин. Затем подсчитывают число окрашенных участков, соответствующих числу пор, и удаляют пасту, промывая образец дистиллированной водой. После того как образец высохнет, производят повторное определение на том же участке поверхности.

За результат принимают среднее арифметическое значение из трех измерений. Полученную пористость относят к единице поверхности. Составы паст в зависимости от металла покрытия и основы приведены в табл. 5.

Методика приготовления паст:

1. **Основа — сталь.** α, α -Дипиридил растворяют в 0,1 М растворе соляной кислоты из расчета 1 г на 100 см³ раствора. Полученный раствор смешивают с пропиловым спиртом в отношении объемов 4:1. Диоксид титана замешивают на полученной смеси из расчета 12—20 г на 10 см³ смеси (консистенция кашицы). Паста пригодна к употреблению в течение двух-трех недель.

2. **Основа — медь и ее сплавы.** Катион II растворяют в воде из расчета 2 г на 100 см³ раствора (раствор I). Персульфат аммония и аммиак (плотность 0,91 г/см³) растворяют в воде из расчета 10 г (первого) и 10 см³ (второго) на 100 см³ раствора (раствор 2). Растворы 1 и 2 смешивают в отношении объемов 1:1 и добавляют пропиловый спирт в отношении 4:1. Диоксид титана замешивают на полученной смеси из расчета 12—15 г на 10 см³ смеси. Паста пригодна к употреблению в течение двух суток.

Электрохимический метод контроля пористости хромового покрытия состоит в электроосаждении меди на металле основы или подслоя в местах пор и трещин покрытия из раствора состава: сульфат меди — 200 г/дм³, серная кислота — 20 г/дм³, при $i_k = 30$ А/м², 18—30 °С, продолжительности не более 1 мин. Образец погружают в раствор под током. Если определение пористости проводят с перерывом после получения покрытия, образцы предварительно выдерживают в растворе азотной кислоты (10—20 г/дм³) при 95 °С в течение 4 мин.

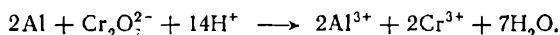
Контроль пористости (сплошности) анодной оксидной пленки на алюминии основан на контактном выделении в местах пор металлической меди из раствора состава: сульфат меди — 20 г/дм³, соляная кислота (плотность 1,19 г/см³) — 20 см³/дм³, при 15—25 °С. Образец погружают в раствор или наносят по 4—5 капель раствора на разные точки образца (не допуская растекания раствора по поверхности); выдержка в течение 5 мин.

V. 5. Методы контроля защитной способности металлических и неметаллических покрытий

Аноднооксидное покрытие на алюминии. После анодного окисления и промывки холодной водой образец просушивают фильтровальной бумагой. Для определения защитной способности оксидной пленки используют раствор состава: бихромат калия — 3 г, соляная кислота (плотность 1,19 г/см³) — 25 см³, вода — 75 см³.

Одну-две капли раствора наносят пипеткой или из капельницы на определенные участки испытуемой поверхности образца в двух-трех местах на некотором расстоянии друг от друга. Одновременно включают секундомер и наблюдают момент позеленения краев капли. Время, прошедшее от момента нанесения капли до появления зеленой окраски, характеризует качество пленки, т. е. коррозионную стойкость и защитные свойства: это время тем больше, чем больше толщина и меньше пористость оксидной пленки.

Изменение окраски от оранжевой до зеленой происходит вследствие растворения алюминия и перехода Cr^{6+} в Cr^{3+} по уравнению:



В процессе испытания необходимо отмечать температуру, так как ее повышение способствует более сильному действию раствора.

Чтобы капли не растекались по поверхности образца, целесообразно помещать их в ячейки сетки из перхлорвинилового лака, нанесенной тонкой кисточкой.

Считается, что аноднооксидное покрытие на алюминии обладает достаточно хорошей защитной способностью, если не происходит изменения цвета капли в течение времени, указанного в табл. 6.

Качество пленки после химического окисления алюминия определяют погружением на 1 мин при 20 ± 5 °С в раствор 30 % азотной кислоты. Признак окончания измерения — появление очагов коррозии.

Таблица 6

Характеристика защитной способности аноднооксидного покрытия на алюминии

Электролит анодного окисления алюминия	Дополнительная обработка	Нормы времени (мин. не менее) контроля при температуре, °С				
		11—13	14—17	18—21	22—26	27—32
Серная или щавелевая кислота	Нет	6	5	4	3	2
	Наполнение в бихромате	11	8	5	4	3
Хромовая кислота	Нет	8	4,5	4	3	2
Хромово-борный элек- тролит	Нет	50	43	37	32	25

Т а б л и ц а 7

Условия испытаний

Метод	Коррозионная среда	Температура, °С	Режим
ASS *	NaCl (50 г/дм ³) + CH ₃ COOH (до pH 3,1)	33—35	Распыление раствора
CASS*	То же + CuCl ₂ (0,26 г/дм ³)	50	То же
Паста «Кор-родкот»	Cu(NO ₃) ₂ (0,035 г) + FeCl ₃ (0,165 г) + + NH ₄ Cl (0,1 г) + каолин (30 г) + + вода (50 см ³)	38—40	Влажность 100 %; образцы покрыты пастой

* Сокращенные названия американских методов ускоренных коррозионных испытаний.

Качество хроматной пленки на цинке считают хорошим, если при нанесении капли раствора ацетата свинца (концентрация 50 г/дм³) при 20 ± 5 °С и выдержке 1 мин отсутствует темное пятно.

Ускоренные испытания металлических и неметаллических неорганических покрытий на атмосферную коррозию. Эти испытания проводят в соответствии с ГОСТ 9.308—85 ЕСЗКС в камерах тепла, влаги, холода, давления, а также с дополнительным воздействием коррозионно-активных агентов — сернистого газа или тумана растворов, например хлорида натрия.

Контроль защитных свойств никелевых, никелево-хромовых медно-никелево-хромовых и медно-никелевых покрытий проводят согласно условиям, приведенным в табл. 7.

Продолжительность испытаний зависит от природы металла основы и условий эксплуатации покрытий по ГОСТ 9.303—84.

V. 6. Методы контроля прочности сцепления покрытий

Методы основаны на различии физико-механических свойств металлов покрытия и основы и выбираются в зависимости от металла покрытия, вида и назначения детали. Рекомендуется применять следующие **качественные методы**: полирование, крацевание, изгиб, навивку, нагрев, нанесение сетки царапин, растяжение. Ниже описаны количественные методы определения прочности сцепления.

Все **количественные методы** испытания основываются в большей или меньшей степени на определении силы, необходимой для отрыва покрытия от его основания или для его срезывания. Прочность сцепления выражается частным от деления отрывающей или срезывающей силы на площадь сцепления. Количественные методы измерения по сравнению с качественными имеют преимущества, так как измеряют абсолютные величины, хотя применение их сдерживается трудностью изготовления специальных образцов и дорогостоящей испытательных станков.

Метод Олларда заключается в осаждении металла на торцевую часть цилиндрического образца и последующем отделении покрытия на разрывной машине. Путем деления силы, необходимой для отрыва, на площадь можно определить силу сцепления покрытия с основным металлом. Недостатки такого способа заключаются в необходимости осаждения толстых покрытий, пригодных для испытания, и сложности подготовки катода после электролиза к испытанию, так как катод обрабатывается на станке для получения выступающих краев покрытия, за которые он удерживается при испытании на разрыв.

Метод Жаке сходен с описанным выше методом Олларда. Разработан он для никелевых покрытий по стали. Плоский никелированный образец

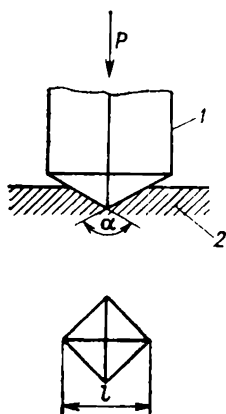


Рис. V. Схема измерения микротвердости

1 — алмазный наконечник; 2 — образец

определенных размеров частично погружают в специальный раствор, который при последующем омеднении понижает сцепление электрохимического слоя меди в смоченных этим раствором местах (применяют раствор протеина). Толщина медного слоя должна быть не ниже 300 мкм.

По этому методу участок медного покрытия с ослабленным сцеплением отгибают под прямым углом и определяют перпендикулярно к поверхности образца силу, необходимую для отрыва никелевого покрытия от основного металла. Метод основан на том, что сцепление между электрохимическим слоем меди и никелевым слоем значительно больше, чем между никелевым слоем и сталью. По этому методу испытывают медные слои печатных плат, нанесенные на синтетические материалы. В практике метод применяют и для других металлических покрытий.

Метод Гугунишвили. В основной материал вставлено несколько конических шпилек из одинакового материала. Суженные концы шпилек образуют с поверхностью основного материала единую плоскость, на которую наносят покрытие. Сцепляемость определяется силой, необходимой для извлечения шпилек из плиты основного материала и, следовательно, для отрыва от покрытия.

Недостатком метода Гугунишвили является трудность изготовления образцов для испытаний. В несколько модифицированном методе Гугунишвили (усовершенствованном Вячеславовым, Золотовым и Мурадовым) применяют образец, представляющий собой цилиндрик диаметром 10 мм с коническим отверстием, в которое вставляют конусную шпильку. На торцевую поверхность цилиндрика и конусной шпильки наносят слой покрытия толщиной 10 мкм, на который для предотвращения сквозного разрыва наращивают дополнительный слой какого-либо другого металла (толщина не менее 150 мкм). Боковую поверхность образца при осаждении покрытия изолируют поливинилхлоридной трубкой. Прочность сцепления определяется силой отрыва шпильки от покрытия при помощи разрывной машины. Отрыв производят с определенной скоростью, так как скорость отрыва влияет на абсолютное значение полученных результатов. Диаметр торцов шпилек измеряют на микроскопе с точностью 0,1 мм.

В. 7. Определение микротвердости

Измерение микротвердости металлов и их сплавов проводят, согласно ГОСТ 9450—76, путем вдавливания алмазной квадратной пирамиды под нагрузкой 0,049—4,9 Н.

Принцип метода определения микротвердости заключается в том, что алмазный наконечник 1 в форме правильной четырехугольной пирамиды (рис. V) вдавливают в испытуемый участок образца 2 под действием нагрузки P , приложенной в течение определенного времени. После удаления нагрузки измеряют диагонали квадратного отпечатка, оставшегося на поверхности образца. Микротвердость H (Па) равна:

$$H = \frac{2P \sin(\alpha/2)}{l^2} = 1,8544 \frac{P}{l^2}.$$

Здесь α — угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный 136° ; l — среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка, м.

Таблица 8

Условия и результаты измерения микротвердости покрытий

Номер образца	Нагрузка на образец, Н	Цена деления измерительного барабана, мм	Длина диагонали отпечатка, мм		Микротвердость, Па
			измеренная	средняя	

В случае однородного испытуемого материала нагрузку выбирают в соответствии с его толщиной; минимальная толщина образца или слоя должна быть больше диагонали отпечатка в 1,5 раза, т. е. $d = 1,5l$.

Для пирамиды с углом при вершине 136° соотношение между глубиной ее погружения h и диагональю l отпечатка составляет: $h = 0,143l$, т. е. $d = 10,5h$.

Показано также, что минимальная толщина металлического покрытия, при которой металл основы не оказывает искажающего влияния на результаты измерений, зависит от соотношения твердости основы и покрытия. Если твердость основы равна твердости покрытия или больше ее, то достаточно соотношения: $d > 0,21l$. В противном случае $d > 2,9l$. При несоблюдении этого правила получают либо завышенные, либо заниженные в сравнении с действительными значениями твердости.

Для сопоставления получаемых результатов измерения проводят при постоянной нагрузке или при определенном размере диагонали отпечатка. В последнем случае нагрузку P изменяют до получения отпечатка с требуемым размером диагонали, который целесообразно выбирать в интервале 5—25 мкм. Ввиду малого размера отпечатка поверхность покрытия должна быть гладкой. С этой целью ее подвергают механической полировке и затем электрополировке для снятия поверхностного наклепа.

Для определения микротвердости применяют прибор ПМТ-3. Для удобства измерения следует применять образцы небольшого размера, например $2,0 \times 2,0$ или $1,5 \times 1,5$ см. Микротвердость определяют в следующем порядке. Сначала образец при помощи пластилина, ручного пресса и съемной подставки прикрепляют строго параллельно к рабочей плоскости предметного столика. Затем на верхнюю площадку штока нагружающего механизма устанавливают необходимый груз. Далее при помощи микроскопа и микрометрических винтов столика выбирают место укола на образце и, плавно повернув столик, подводят образец под алмазный наконечник. Медленно поворачивая ручку арретира, опускают шток и делают укол алмазной пирамидой с выдержкой в течение 5 с. Продолжительность поворота ручки должна составлять 10—15 с.

Подняв алмазную пирамиду в исходное положение, поворачивают столик, подводят место укола на образце под объектив микроскопа и измеряют диагональ отпечатка. Для этого устанавливают барабан на нулевое значение. Отпечаток на образце с помощью винтов столика подводят к перекрестию так, чтобы две стороны перекрестия прилегали к двум сторонам отпечатка. Затем перемещают перекрестие до совпадения с двумя другими сторонами отпечатка и фиксируют число делений барабана. Эта величина, умноженная на цену деления, дает истинную длину диагонали отпечатка.

Для получения более точных результатов за показатель микротвердости покрытия принимают среднее из 10 определений. Результаты определений записывают в табл. 8.

V. 8. Определение эластичности аноднооксидных покрытий на алюминии

Эластичность оценивают по углу изгиба образцов, при котором на пленке появляются трещины. Метод, разработанный для лакокрасочных покрытий, состоит в плавном изгибании образца на 180° вокруг стержней с различным диаметром (40, 30, 20, 15, 5, 3 и 1 мм) при рассмотрении поверхности под лупой или микроскопом с небольшим увеличением. Эластичность характеризуется диаметром последнего стержня, который еще не дает трещин на образце. Для сравнительной оценки эластичности пленок в зависимости от условий их получения необходимо использовать алюминиевую фольгу одинаковой толщины.

V. 9. Определение пробивного напряжения аноднооксидных покрытий на алюминии

Пробивное напряжение, характеризующее диэлектрические свойства аноднооксидного покрытия, определяют на установке, принципиальная схема которой изображена на рис. VI. Переменный ток частотой 50 Гц через повышающий трансформатор Tp , потенциометрически включенный реостат R_1 регулирующий необходимое напряжение, и дополнительный реостат R_2 подают через зажимы-клеммы на зачищенный участок испытуемого образца-пластинки 1 и на медный стержень 2 со сферической контактной поверхностью. Оболочка 3 стержня и держатель 4 образца выполнены из электроизоляционного материала. Для проведения измерения контактирующий стержень устанавливают на испытуемый образец. Движок реостата-потенциометра R_1 должен находиться в положении, когда напряжение на нем равно нулю. Затем включают ток и с помощью потенциометра постепенно увеличивают подаваемое напряжение, регистрируемое вольтметром. В момент пробоя пленки напряжение падает. Ток выключают. Пробивным напряжением считают максимальное значение напряжения перед пробоем пленки. Измерения проводят в 3—5 точках образца и рассчитывают среднее значение. Все измерения необходимо проводить при постоянном давлении на контактирующий стержень.

Пробивное напряжение может достигать больших значений (несколько сот вольт). Поэтому после включения установки и во время измерения категорически запрещается прикасаться к частям, находящимся под током. Рекомендуется стержень-контакт и образец помещать за защитный экран.

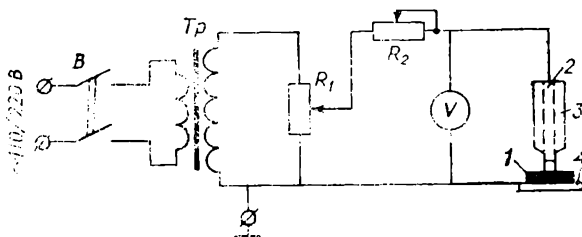


Рис. VI. Принципиальная схема измерения пробивного напряжения:

B — тумблер; Tp — трансформатор; 1 — образец; 2 — контактирующий стержень; 3 — изолирующая оболочка; 4 — держатель образца

УСКОРЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА КАЧЕСТВО ПОКРЫТИЙ

Ячейка Хулла. Ячейка Хулла предназначена для ускоренной приближенной оценки внешнего вида покрытий в зависимости от плотности тока путем проведения только одного электролиза. В таком электролизере целесообразно определять также кроющую способность электролитов. Для электролизера с угловым катодом (рис. VII) характерна нелинейная зависимость первичной плотности тока от межэлектродного расстояния.

Т а б л и ц а 9

Данные для расчета плотности тока в электролизере типа ячейки Хулла

Тип электро- лизера	Внутренние размеры электролизера, мм (см. рис. VII)					Разме- ры ката- да, мм		Рабочая площадь поверхности катода, м ²	Объем раствора, дм ³	Уравнение для рас- чета плотности тока i (А/м ²) в точке x (см)	Принятый интер- вал тока, А	Ориентир оvocные расчетные значения плотностей тока (А/м ²) для тока			
	b_a	a_d	a_b	b_k	высота	длина	высота					1 А		5 А	
												$x=1$	$x=8$	$x=1$	$x=8$

Малый 50 130 65 105 70 100 80 0,55 0,25 $i(0,51 - 0,524 \lg x)$ 1—5 0,5 0,04 2,5 0,3

Большой 112 212 80 127 90 125 95 0,95 1 $i(0,326 - 0,34 \lg x)$ 1—8 0,32 0,025 1,6 0,13

На рис. VIII показана зависимость распределения тока от угла наклона α катода для различных углов наклона (30, 45, 60°). По оси абсцисс отложено расстояние x от ближнего к аноду края катода до измеряемого

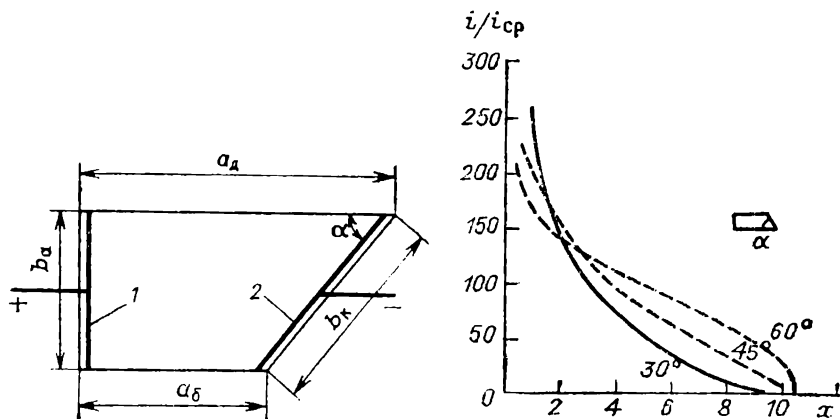


Рис. VII. Схема ячейки Хуллы:

1—анод; 2—катод в виде пластины; угол наклона $\alpha=39^\circ$

Рис. VIII. Первичное распределение тока в электролизере с угловым катодом в зависимости от угла α

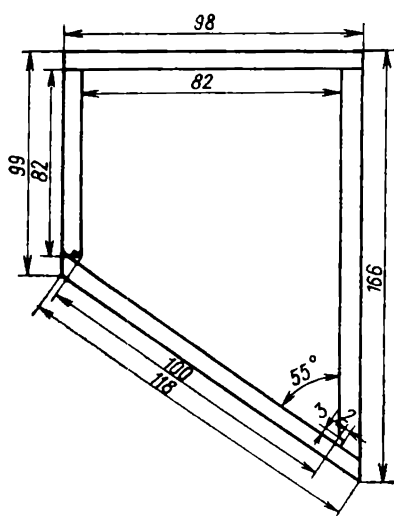


Рис. IX. Корпус угловой ячейки с разборным катодом

участка на катоде, а по оси ординат — отношение плотности тока в данной точке катода (i) к средней плотности тока ($i_{ср}$) — безразмерная величина.

Из рисунка можно сделать вывод, что зависимость между током в данной точке катода и логарифмом расстояния этой точки от края катода близка к линейной, когда угол наклона составляет 45° (более точно 39°). Это позволяет оценить плотность тока для любой точки при условии, что распределение тока близко к первичному, а выход по току мало изменяется с плотностью тока.

Данные для расчета плотностей тока в ячейке Хулла приведены в табл. 9; уравнения действительны в интервале x от 0,8 до 8 см. Используют катоды толщиной 0,5 мм. Ток на ячейку устанавливают, исходя из изучаемого интервала плотностей тока: если, например, в ячейке вместимостью 0,25 дм³ проверяют i_k от 0,1 до 1 кА/м² то, согласно расчета, выбранный ток составляет 2—3 А, а $i_{ср} \approx 0,4 \div 0,5$ кА/м².

Во избежание повышения температуры электролита из-за большой объемной плотности тока продолжительность электролиза должна быть ограниченной (от 4 до 15 мин).

Полученные результаты оформляют в виде таблицы, в которой указывают для данных условий электролиза, типа ячейки и значения тока — плотности тока, соответствующие различным участкам катода (расстояние x), и внешний вид покрытия, а также температуру раствора в начале и в конце опыта и его продолжительность.

Угловая ячейка для определения влияния плотности тока на качество катодного осадка. Угловая ячейка для исследования влияния плотности тока на качество катодного осадка представлена на рис. IX. Высота ячейки — 70 мм. Первичное распределение тока в этой ячейке, определенное экспериментально в 0,5 н. растворе $Pb(NO_3)_2$:

Номер секции катода	1	2	3	4	5
Ток, А	2,00	1,16	0,80	0,62	0,32

Катодный блок для угловой ячейки, состоящий из 10 секций-пластин, может быть изготовлен так, как описано в *приложении VIII*. Ширина катодной секции для этого блока — 1,95—1,98 мм.

Таблица для записи результатов работ по гальванотехнике

Наименование и назначение операции	Состав раствора	Площадь поверхности образца, м ²	Температура t, °C	Плотность тока i, А/м ²	Ток I, А*	Напряжение U, В	Катод кудо- нометра		Количество прошедшего электри- чества, А·ч		Катод электро- лизера		Выход по току, %	Заданная толщина по- крытия, мкм **	Толщина покрытия (опытная), мкм*	Внешний вид и струк- тура осадка	Примечание
							Время т. мин	масса до элек- тролиза, г	масса после электролиза, г	масса осаж- денного ме- талла, г	m _{Cu} /gCu	Iτ/60	масса до элек- тролиза, г	масса после электролиза, г	масса осаж- денного ме- талла, г		

* Указывают также шкалу амперметра и число делений.

** Принята для расчета времени электролиза.

3* Опытную толщину покрытия определяют с помощью толщиномера, одним из разрушающих методов в нескольких точках образца или гравиметрически [среднее значение, уравнение (3) приложения IV].

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО БЛОКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Блок для измерения распределения тока является основным элементом установки для определения рассеивающей способности электролитов (рис. X). Его изготавливают следующим образом. Из органического стекла толщиной 3 мм вырезают пластину-основу 1. В ней сверлят 12 отверстий диаметром 3 мм: десять — в средней части пластины и два — в верхней. С помощью винтов и гаек 4 крепят предварительно покрытую оловом медную планку 5 толщиной примерно 2 мм. К винтам 2 и планке 5 припаивают внахлестку десять проволочных сопротивлений 6 параллельно друг другу. Припаивают также и винты 2 к контактам 3. Для изготовления сопротивлений 6 необходимо использовать константановую проволоку с нулевым температурным коэффициентом сопротивления. К планке 5 припаивают два токоподвода 9 из многожильного изолированного провода. Токопроводы 7 припаивают к переключателю 8.

Важным моментом является калибровка сопротивлений 6. Значение каждого сопротивления должно составлять 0,07 Ом. Калибровку проводят следующим образом. Через каждое сопротивление поочередно пропускают ток 100 мА и с помощью потенциометра измеряют падение напряжения ΔU на сопротивлении. Если ΔU больше 7 мВ, то на сопротивление с краев осторожно напаивают слой припоя. Если же ΔU меньше 7 мВ, то сопротивление обтачивают напильником, что приводит к увеличению r_k . После точного установления $r_k = 0,07$ Ом сопротивления 6, планку 5 и места пайки тщательно покрывают химически стойким лаком, и сопротивления 6 закрывают крышкой из оргстекла 10, которую приклеивают к пластине 1 и крепят к ней винтами. Затем к пластине 1 приклеивают заднюю планку 11 и переднюю планку 12,

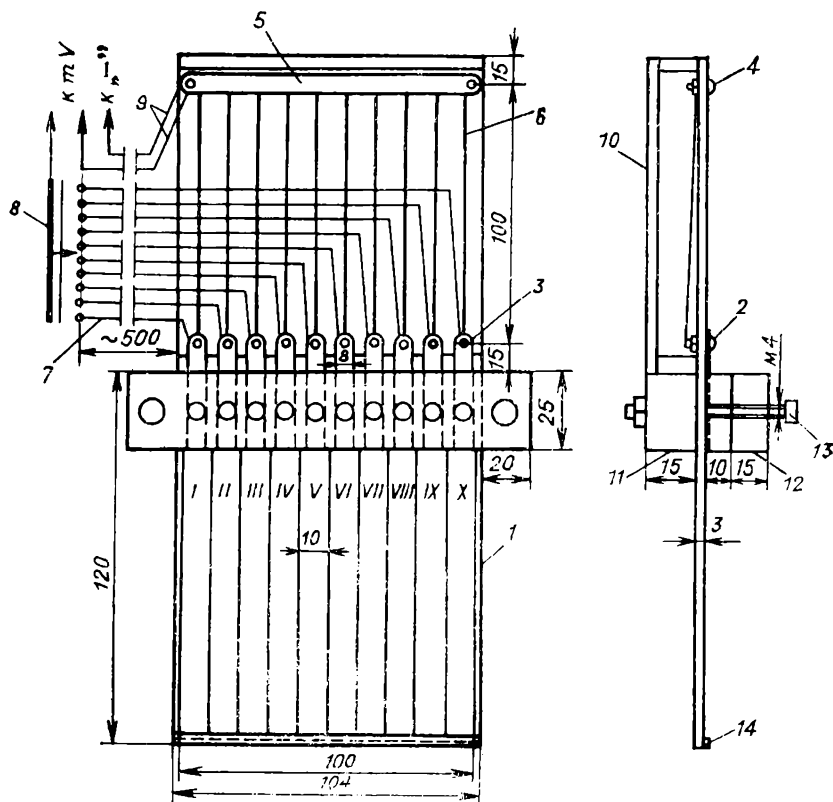


Рис. X. Блок для измерения распределения тока:

1—пластина-основа; 2—винты и гайки М3 (10 шт.); 3—никелевые контакты (10 шт.); 4—винты и гайки М3 (2 шт.); 5—медная планка; 6—калиброванные сопротивления (10 шт.); 7—токоподводы к калиброванным сопротивлениям (10 шт.); 8—десятипозиционный переключатель; 9—токоподводы к медной планке (2 шт.); 10—крышка; 11—задняя планка; 12—передняя планка; 13—фиксирующие винты М4 (10 шт.); 14—опорная планка

в которой просверлены десять отверстий и в них нарезана резьба под фиксирующие винты 13. Планку 12 лучше закрепить с планкой 11 двумя винтами с гайками. Внизу к пластине 1 приклеена опорная планка 14. Для удобства размещения катодных секций нижнюю часть пластины 1 размечают и маркируют.

Стандартные потенциалы некоторых электрохимических систем

Потенциалы определены по отношению к нормальному водородному электроду.

Элемент	Окислительно-восстановительная система	Потенциал, В
Алюминий	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$	-1,66
	$\text{Al} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_6^{3-} + 3e$	-2,07
Водород	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$	0,000
	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,828
	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	1,77
	$3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,88
Железо	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$	0,771
	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0,037
	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,440
	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,877
Иод	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e$	0,536
	$\text{I}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,45
	$\text{IO}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	0,14
	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e$	1,08
Кадмий	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0,402
	$\text{Cd} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e$	-1,09
	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,81
Кислород	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	1,229
	$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	0,401
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,682
	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,076
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$	2,07
	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	1,27
Кобальт	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3e$	0,33
	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e$	-0,28
	$\text{Co} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,73
Магний	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2,37
	$\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e$	-2,69

Элемент	Окислительно-восстановительная система	Потенциал, В
Марганец	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$	1,51
	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1,19
	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,23
	$\text{MnO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + e$	0,56
	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e$	0,60
	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$	1,51
Медь	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$	0,337
	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e$	0,521
	$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e$	0,153
	$\text{Cu} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e$	-0,43
	$\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl} + e$	0,137
Никель	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0,23
	$\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,72
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e$	0,49
Олово	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0,140
	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e$	0,15
	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4e$	0,01
Ртуть	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e$	0,850
	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	0,792
	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$	0,336
	$\text{Hg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,098
	$\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2e$	0,926
	$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e$	0,614
Свинец	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0,126
	$\text{Pb} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,54
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,455
	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e$	1,68
	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2e$	-0,356

Продолжение

Элемент	Окислительно-восстановительная система	Потенциал, В
Сера	$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	0,29
	$S_2O_3^{2-} + 10OH^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e$	-0,76
	$2SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2e$	2,01
Серебро	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	0,799
	$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e$	0,222
	$2Ag + 2OH^- \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O + 2e$	0,344
	$Ag_2O + 2OH^- \rightleftharpoons 2AgO + H_2O + 2e$	0,601
Хлор	$2Cl^- \rightleftharpoons CO_2 + 2e$	1,359
	$Cl_2 + 4OH^- \rightleftharpoons 2ClO^- + H_2O + 2e$	0,40
	$ClO^- + 2OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + H_2O + 2e$	0,66
	$ClO_2^- + 2OH^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O + 2e$	0,33
	$Cl_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 2ClO_3^- + 12H^+ + 10e$	1,47
	$ClO_3^- + H_2O \rightleftharpoons ClO_4^- + 2H^+ + 2e$	1,19
	$ClO_3^- + 2OH^- \rightleftharpoons ClO_4^- + H_2O + 2e$	0,36
	$Cl^- + 8OH^- \rightleftharpoons ClO_4^- + 4H_2O + 8e$	0,56
Хром	$Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e$	-0,41
	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0,74
	$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$	1,33
Цинк	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0,763
	$Zn + 4CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-} + 2e$	-1,26
	$Zn + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e$	-1,04
	$Zn + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-} + 2e$	-1,216
	$Zn + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2e$	-1,245

ПРИЛОЖЕНИЕ X

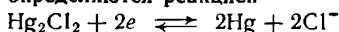
ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ СРАВНЕНИЯ

Потенциалы определены по отношению к нормальному водородному электроду.

Каломельный электрод $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$

В зависимости от концентрации раствора хлорида калия различают децинормальный, нормальный и насыщенный каломельный электроды. Потен-

циалы этих электродов определяются реакцией



и составляют соответственно:

$$E_{0,1 \text{ н. KCl}} = 0,3341 - 6,0 \cdot 10^{-5} (t - 25) [\text{В}],$$

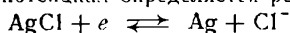
$$E_{1,0 \text{ н. KCl}} = 0,2812 - 2,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) [\text{В}],$$

$$E_{\text{KCl (насыщ.)}} = 0,2415 - 6,5 \cdot 10^{-4} (t - 25) [\text{В}].$$

Чаще других используют насыщенный кальмелый электрод как наиболее стабильный и удобный в употреблении.

Хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$

Хлорсеребряный электрод, обладающий воспроизводимым и устойчивым потенциалом, широко используют в различных электролитах в широком диапазоне рН. Электродный потенциал определяется реакцией



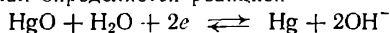
и связан с активностью (a) ионов хлора и температурой (T , K) уравнением:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = 0,2224 - 0,00027T \lg a_{\text{Cl}^-} [\text{В}].$$

Электрод не применяют в электролитах, содержащих Br^- , I^- , NO_3^- , CN^- .

Оксиднортутный электрод $\text{Hg}|\text{HgO}, \text{KOH}$

Оксиднортутный электрод удобно применять в щелочных электролитах. Электродный потенциал определяется реакцией



и рассчитывается по уравнению:

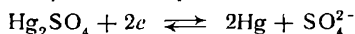
$$E_{\text{Hg/HgO}} = 0,098 + 0,0002T \lg \left(a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} / a_{\text{OH}^-} \right) [\text{В}]$$

Для растворов, в которых активность воды ближе к единице, после переноса активности ионов OH^- в единицы рН получаем:

$$E_{\text{Hg/HgO}} = 0,926 - 0,00027 \text{pH} [\text{В}].$$

Ртутносulfатный электрод $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$

Ртутносulfатный электрод применяют в sulfатных электролитах. Электродный потенциал определяется реакцией



и при 25°C выражается уравнением:

$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4} = 0,6141 - 0,0296 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{В}].$$

Обычно применяют 1 н. раствор H_2SO_4 , и тогда

$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4} = 0,6141 - 8 \cdot 10^{-4} (t - 25) [\text{В}].$$

Цинковый электрод Zn/KOH . Кадмиевый электрод $\text{Cd}/\text{H}_2\text{SO}_4$

Для измерения потенциала электродов химических источников тока применяют цинковый (для щелочных аккумуляторов) и кадмиевый (для свинцово-кислотного аккумулятора) электроды сравнения. Строго говоря, эти электроды не являются обратимыми в указанных условиях, но стабильность значений потенциалов достаточно высока. Потенциал цинкового электрода в 5 н. растворе KOH составляет $-1,24$ В, потенциал кадмия в 10 н. растворе H_2SO_4 равен $-0,40$ В. Электроды широко используют для практических измерений в условиях эксплуатации аккумуляторов.

ПРИЛОЖЕНИЕ XI

Электрохимические эквиваленты некоторых металлов и их соединений

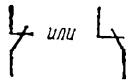
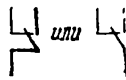
Полужирным шрифтом выделены те соединения, для которых рассчитаны электрохимические эквиваленты.

Металл	Окисленная форма	Восстановленная форма	Электрохимические эквиваленты			
			г/(А·ч)	А·ч/г	мг/(А·с)	А·с/мг
Алюминий	Al ³⁺	Al	0,335	2,982	0,093	10,730
Железо	Fe ³⁺	Fe	0,694	1,441	0,193	5,184
	Fe ²⁺	Fe	1,042	0,960	0,289	3,456
Кадмий	Cd ²⁺	Cd	2,097	0,477	0,582	1,717
	CdO	Cd	2,395	0,418	0,664	1,507
	Cd(OH)₂	Cd	2,731	0,366	0,758	1,320
Кобальт	Co ³⁺	Co	0,733	1,364	0,208	4,808
	Co ²⁺	Co	1,099	0,910	0,305	3,275
Магний	Mg ²⁺	Mg	0,454	2,204	0,126	7,936
Марганец	Mn ²⁺	Mn	1,023	0,975	0,284	3,520
	MnO₄⁻	Mn	0,632	1,582	0,175	5,716
	MnO₄⁻	MnO₂⁻	4,434	0,226	1,230	0,812
Медь	Cu ²⁺	Cu	1,186	0,843	0,329	3,036
	Cu ⁺	Cu	2,372	0,422	0,658	1,518
	CuCl	Cu	3,690	0,271	1,050	0,975
Никель	Ni ³⁺	Ni	0,730	1,370	0,203	4,933
	Ni ²⁺	Ni	1,095	0,913	0,304	3,288
	Ni(OH)₂	Ni	1,729	0,578	0,481	2,082
	Ni(OH)₃	Ni(OH)₂	4,095	0,244	1,135	0,082
Олово	Sn ⁴⁺	Sn	1,107	0,903	0,307	3,252
	Sn ²⁺	Sn	2,214	0,452	0,615	1,626
Ртуть	Hg ²⁺	Hg	3,742	0,267	1,039	0,962
	Hg ⁺	Hg	7,484	0,134	2,079	0,481
Свинец	Pb ²⁺	Pb	3,870	0,270	1,074	0,930
	PbO	Pb	4,162	0,241	1,152	0,867
	PbSO₄	Pb	5,661	0,177	1,572	0,637
	PbO₂	PbSO₄	4,461	0,224	1,239	0,806
	Ag ⁺	Ag	4,025	0,249	1,118	0,894
Серебро	AgO₂	Ag	4,345	0,231	1,207	0,828
	AgO	Ag	2,313	0,432	0,642	1,556
	Cr ⁶⁺	Cr	0,323	3,094	0,090	11,111
Хром	Cr ³⁺	Cr	0,646	1,548	0,180	5,555
	Zn ²⁺	Zn	1,220	0,819	0,339	2,950
	ZnO	Zn	1,519	0,658	0,422	2,368
	Zn(OH)₂	Zn	1,854	0,539	0,515	1,942

ПРИЛОЖЕНИЕ XI

Условные обозначения элементов электрических схем

Наименование	Обозначение	Нормирующий документ
Резистор постоянный		ГОСТ 2.728—74
Резистор переменный Стрелка обозначает подвижный контакт		То же
То же, допустимое изображение		»
Резистор переменный с двумя подвижными контактами:		
а) механически не связанными		»
б) механически связанными		»
Прибор измерительный:		
а) вольтметр показывающий		ГОСТ 2.729—68
б) амперметр регистрирующий		То же
в) счетчик ампер-часов интегрирующий		»
г) милливольтметр комбинированный (показывающий и интегрирующий)		»
д) вольтметр с цифровым отсчетом		»
Кулонометр		—
Преобразователь тока		ГОСТ 2.737—68

Наименование	Обозначение	Нормирующий документ
Выпрямитель тока		ГОСТ 2.737—68
Источник тока химический:		
а) отдельный элемент или аккумулятор		ГОСТ 2.742—68
б) батарея элементная или аккумуляторная		То же
в) допустимое обозначение батарей с обязательным указанием напряжения		»
Пересечение проводов, электрически не соединенных		ГОСТ 2.751—73
Линии проводов с ответвлениями		То же
Контактные соединения:		
а) контакт замыкающий (выключатель однополюсный)		ГОСТ 2.755—74
б) контакт размыкающий		То же
в) контакт переключающий		»
г) выключатель трехполюсный		»

ПРИЛОЖЕНИЕ XIII

ПЛОТНОСТЬ (г/см³) НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ 20 °С

Чистые металлы					
Алюминий	2,70	Марганец	7,44	Свинец	11,34
Железо	7,87	Медь	8,96	Серебро	10,50
Кадмий	8,65	Натрий	0,97	Сурьма	6,69
Кальций	1,54	Никель	8,90	Титан	4,50
Калий	0,86	Олово	7,30	Хром	7,19
Кобальт	8,84	Платина	21,45	Цинк	7,13
Магний	1,74	Ртуть	13,55		

С п л а в ы

Бронза алюминиевая БрА7	7,8
Бронза оловянистая БрО10	8,7
Латунь Л68	8,60
Латунь (томпак) Л90	8,78
Свинцово-сурьмяный сплав (6 % Sb)	10,89
Сталь конструкционная 1Х18Н9Т	7,80
Сталь многоуглеродистая Ст. 3	7,84
Сталь нержавеющая Х13	7,75

ПРИЛОЖЕНИЕ XIV

ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ О ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Отчет должен содержать: название работы, дату ее выполнения, фамилию, инициалы и номер группы студента; краткое изложение теории изучаемого процесса; схематичное изображение установки (электролизера) и электрическую схему.

Экспериментальные и расчетные данные оформляют в виде таблиц, введенных в текст работ и в приложениях, и графических зависимостей, вычерченных на миллиметровой бумаге. Приводятся примеры выполненных расчетов. К отчетам работ по гальванотехнике прикладывают образцы с покрытиями, укрепленные на картоне и снабженные соответствующими пояснениями.

Отчет заканчивают обсуждением полученных результатов. При этом желательно проанализировать закономерности, выявленные при выполнении работы, сравнить полученные данные с литературными и попытаться дать объяснения наблюдаемым расхождениям.

ПРИЛОЖЕНИЕ XV

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К КОЛЛОКВИУМУ

К главе I

1. Чем отличается поляризуемость от поляризации и на какие свойства электрохимических покрытий оказывает влияние каждая из этих величин?

2. Что такое краевой эффект и каковы пути уменьшения его влияния на степень неравномерности покрытия?

3. С какой целью в электролит для нанесения электрохимического покрытия вводится электропроводящая добавка? Приведите примеры.

4. Какое влияние на качество покрытия оказывает расстояние между анодом и катодом, а также внутренние размеры гальванической ванны?

5. Какой из параметров при нанесении электрохимического покрытия является более важным: выход по току металла или рассеивающая способность электролита?

6. Как влияет на рассеивающую способность характер зависимости между катодной плотностью тока и выходом по току металла? Что лучше: если с ростом плотности тока выход по току увеличивается или, наоборот, уменьшается? Ответ мотивируйте.

7. Какие факторы влияют на микрорассеивающую способность электролита? Какую роль при этом играет тип электролита (простой, комплексный) и идентична ли она влиянию на рассеивающую способность того же электролита?

8. В чем заключается механизм положительного выравнивания и антивыравнивания при микрораспределении металла на катоде?

9. Идентичны ли понятия «защитная способность» и «антикоррозионная стойкость» электрохимического покрытия?

10. Из каких предпосылок исходят при выборе толщины защитного или защитно-декоративного покрытия?

11. Известно, что одна из возможностей увеличить скорость нанесения электрохимического покрытия связана с повышением концентрации разряжающихся ионов, однако это ухудшает экологические показатели технологии. Назовите другие способы интенсификации процесса.

12. Проанализируйте преимущества и недостатки наиболее известных электролитов цинкования. В каких случаях применяют те или иные электролиты для нанесения защитных цинковых покрытий? Почему?

13. В чем сущность и каково назначение хромирования и фосфатирования цинковых покрытий? Их отличительные особенности.

14. Может ли быть цинковое покрытие защитно-декоративным? Ответ поясните.

15. Назовите наиболее простой способ удаления примесей железа и никеля из сульфатного электролита цинкования.

16. Каким наиболее доступным способом можно привести ванну цинкования в рабочее состояние, если концентрация цинка в электролите достигла верхнего допустимого предела?

17. Почему защитные свойства цинкового покрытия в процессе эксплуатации улучшаются и каков механизм этого явления?

18. Почему при расчете продолжительности нанесения покрытия в колодезной и особенно барабанной гальванической ванне следует исходить из значения катодной плотности тока более низкого, чем рекомендованное для стационарной ванны?

19. Проведите сравнительный анализ свойств электролитов меднения. Каково их назначение и особенности?

20. Почему при погружении стальной пластины в дифосфатный электролит меднения не наблюдается процесс цементации меди, характерный для сульфатного электролита меднения? Поясните механизм этого явления.

21. Какая взаимосвязь существует между концентрациями сульфата меди и серной кислоты в сульфатном электролите меднения?

22. Какие осложнения могут возникнуть при работе дифосфатной ванны меднения, в том числе в связи с особенностями анодного процесса?

23. Укажите преимущества и недостатки станинанных электролитов оловянирования, особенности анодного процесса. Дайте обоснование оптимального режима электролиза (катодная плотность тока, температура).

24. Предположим, что в станинаторном электролите концентрация двухвалентного олова достигла предельного значения. Какие способы можно предложить для снижения этой концентрации?

25. Какое значение имеют поверхностно-активные вещества в сульфатном электролите оловянирования? Каков механизм влияния ПАВ на качество покрытия оловом?

26. Как известно, при электроосаждении из сульфатного электролита меднения или цинкования образуются значительно более крупнокристаллические осадки, чем из сульфатного электролита никелирования. В чем причина этого явления? Почему в последнем случае рассеивающая способность электролита наилучшая?

27. Почему защитные свойства двойного и тройного никелевого покрытия при той же толщине заметно выше, чем однослойного покрытия никелем? Каковы технологические особенности получения каждого из названных видов покрытия?

28. Опишите механизм и условия перехода никелевого анода в пассивное состояние при работе сульфатной никелевой ванны. Каковы пути повышения плотности тока пассивации никеля?

29. Выход по току водорода при цинковании и никелировании из сульфатных электролитов приблизительно одинаков. Между тем для никелевого покрытия характерна питтинговая пористость, которую связывают с катодным водородом, а на цинковых покрытиях питтинг не наблюдается. Почему? В чем причины питтингообразования при никелировании и каковы меры борьбы с ним?

30. Каковы пути интенсификации процесса никелирования? Почему при повышении катодной плотности тока при никелировании следует снижать pH сульфатного электролита?

31. Почему при никелировании нельзя прерывать электролиз и тем более даже кратковременно извлекать подвеску с деталями из гальванической ванны?

32. В каком случае требование к пористости покрытия является более жестким: при цинковании или при никелировании? Почему?

33. Почему защитные свойства многослойного покрытия (например, типа «медь — никель — хром») выше, чем однослойного никелевого покрытия той же толщины? Из каких посылок исходят, подбирая ту или иную схему многослойного покрытия?

34. Какой электролит хромирования называют саморегулирующимся и почему, каковы его преимущества и недостатки? Что сдерживает практическое использование таких электролитов?

35. Какие технологические приемы существуют для повышения степени равномерности хромовых покрытий?

36. Допустим, что на детали последовательно наносится трехслойное покрытие медь — никель — хром. В какой из трех ванн требования к конструкции подвески и расположению на ней деталей должны быть наиболее жесткими? Почему?

37. В чем заключаются наиболее характерные различия в технологии электроосаждения металла в гальванопластике по сравнению с гальваностегией?

38. Чем отличается состав и концентрация электролита, а также режим электролиза, применяемые в гальванопластике для получения первичного покрытия (затяжки), от условий нанесения толстослойного металлического осадка?

39. Каковы требования к качеству сцепления электроосажденного металла с основой в гальванопластике по сравнению с гальваностегией? Какие меры предпринимают для обеспечения этих требований?

40. Какие условия способствуют совместному разряду металлов с различающимися стандартными потенциалами с образованием компактного покрытия сплавом?

41. Каким образом при электроосаждении покрытий сплавами решается проблема анода? Проиллюстрируйте примерами.

42. Можно ли использовать электролит, содержащий сульфаты меди и цинка, для электроосаждения латуни? Ответ мотивируйте.

43. Сравните качество покрытий и параметры технологических процессов химического и электрохимического никелирования, в том числе с позиций учета экологической характеристики технологии.

44. Сравните между собой по основным физико-химическим свойствам следующие покрытия: химическим никелем, электрохимическим хромом, электрохимическим сплавом никель — фосфор. Какое из них является более предпочтительным и почему?

45. Исходя из каких предпосылок выбирают электролит меднения для печатных плат?

46. Каковы назначение и механизм процессов сенсибилизации и активации поверхности при химической металлизации? Что такое совмещенный активатор?

47. Какое покрытие может быть использовано для металло-резиста с учетом функциональных задач?

48. В чем особенность и каков механизм травления меди при производстве печатных плат?

49. Что обеспечивает высокую степень локализации анодного растворения при размерной обработке металла? Какую роль при этом играет рассеивающая способность электролита?

50. Какое влияние на качество анодной электрохимической обработки металла оказывает рН электролита?

51. В чем особенности анодного поведения сплавов с точки зрения эффективности размерной электрохимической обработки?

52. Как влияет концентрация ортофосфорной кислоты и перемешивание электролита на процесс электрополирования меди и ее сплавов? Дайте теоретическую интерпретацию механизма электрополирования.

53. Какие процессы протекают при анодном оксидировании алюминия в серной или ортофосфорной кислоте? Каков механизм образования толстой оксидной пленки?

54. Каким образом можно управлять свойствами оксидного покрытия на алюминии?

55. Как и почему изменяется состав электролита оксидирования алюминия в процессе его эксплуатации?

56. Какие существуют методы уплотнения и окрашивания оксидных пленок на поверхности алюминия?

57. Какие преимущества дает метод электроосаждения металла из неводного электролита? Приведите примеры.

58. Какой апротонный растворитель для приготовления электролита алюминирования можно считать предпочтительным? Почему? Какие требования к нему предъявляются?

К главе 2

59. Какие общие требования предъявляются к электролитам, применяемым в гидроэлектрометаллургии? Какое влияние на эти требования оказывает электрохимическая характеристика извлекаемого из электролита металла?

60. В чем заключается подготовка электролита для целей электроэкстракции или электрорафинирования? Какие методы разделения компонентов и очистки от примесей применяются в современной практике?

61. Как известно, с ростом кислотности раствора сульфата цинка выход по току водорода как побочного продукта при электроэкстракции цинка растет. Чем в таком случае объяснить тот факт, что в рабочем электролите оптимального состава концентрация свободной серной кислоты достигает 130—160 г/л?

62. Чем определяется выбранная скорость циркуляции электролита при электроэкстракции цинка? Как она влияет на параметры электролиза?

63. Дайте обоснование выбора материала и конструкции анода для электролизера электроэкстракции цинка. Какие процессы протекают на аноде?

64. Чем отличается уходящий (отработанный) электролит при электроэкстракции цинка от электролита, поступающего в электролизер? Как и

почему концентрация отработанного электролита влияет на выход по току цинка и удельный расход электроэнергии?

65. Каковы пути интенсификации электроэкстракции цинка? Какие технологические параметры являются при этом определяющими?

66. Дайте обоснование выбора оптимального состава, концентрации электролита и условий электролиза при электрорафинировании меди.

67. Как изменяется состав и концентрация электролита для электрорафинирования меди в процессе эксплуатации электролизера? Какие методы регенерации электролита применяются на практике?

68. Что такое солевая пассивация электрода? Покажите на примере процесса электрорафинирования меди, какие факторы влияют на солевую пассивацию медного анода и каким способом можно вернуть электролизер в рабочее состояние.

69. Что мешает увеличить катодную плотность тока при электрорафинировании меди, которая на практике, как правило, не превышает 200—300 А/м²?

70. Чем различаются по составу и концентрации католит и анолит электролизера электрорафинирования никеля? Какую роль играет pH того и другого раствора?

71. Какие параметры электролиза влияют на степень чистоты рафинированного катодного никеля?

72. Почему удельный расход электроэнергии при электрорафинировании никеля примерно в 10 раз выше, чем при электрорафинировании меди?

73. Что ограничивает рост катодной плотности тока при попытке интенсифицировать процесс электрорафинирования никеля в электролизере традиционной конструкции?

74. Каковы перспективы интенсификации процессов электрорафинирования меди и никеля? Что известно о новых технологических вариантах? О новых типах электролизеров?

75. Каков механизм электрохимического образования губчатых металлических осадков на катоде?

76. Дайте обоснование выбора состава и концентрации электролита, а также условий электролиза, которые обеспечат получение на катоде металлического порошка высокой степени дисперсности.

77. Как изменяется структура металлического порошка в течение длительного электролиза? Каким способом можно повысить стабильность градиентометрического состава порошка?

К главе 3

78. В чем заключаются преимущества и недостатки получения металлов электролизом расплавленных солей по сравнению с гидроэлектрометаллургическим методом?

79. Рассмотрите общие закономерности влияния плотности тока, температуры, межэлектродного расстояния на выход по току металла при электролизе расплавленных солей.

80. Каковы особенности катодного процесса при электролизе расплавленных солей? В чем своеобразие кинетических закономерностей выделения расплавленного металла по сравнению с кинетикой электроосаждения металла из водных электролитов?

81. Каков механизм потерь металла при электролизе расплава? Какие факторы влияют на величину потерь?

82. Баланс напряжения при электролизе расплавленных солей, его особенности. Каковы пути снижения удельного расхода электроэнергии при электролизе расплавов?

83. Какие требования предъявляют к солевым смесям для приготовления сплава с целью получить электролизом металл (на примере магния) или металлический сплав (на примере сплава свинец — натрий — калий).

84. Каково влияние процесса сплавообразования на величину напряжения разложения?

85. Чем определяется оптимальная концентрация глинозема в криолито-глиноземном расплаве?

86. Дайте обоснование выбора рабочей температуры криолито-глиноземного расплава при электролизе алюминия. К каким последствиям ведет нарушение температурного режима электролизера?

87. Какие основные первичные и вторичные реакции протекают при электролизе криолито-глиноземного расплава?

88. Что такое криолитовое отношение и как оно влияет на технологические параметры электролиза? Какая взаимосвязь существует между криолитовым отношением и растворимостью глинозема в расплаве?

89. В чем заключается природа анодного эффекта при электролизе алюминия? Влияние технических параметров на значение критической анодной плотности тока.

90. Плотность расплавленных электролитов при получении алюминия и магния подобрана таким образом, что в первом случае металл собирается на подине (дне) электролизера, а во втором случае -- всплывает на поверхность. С какими обстоятельствами связан такой выбор?

91. Рассмотрите основные факторы, влияющие на выход по току магния при электролизе хлоридного расплава. Какую роль играет при этом гидродинамика системы?

92. Известно влияние наличия влаги на технологические параметры электролиза магния. Какой вариант технологии с этой точки зрения является наиболее предпочтительным?

93. Назовите основные нарушения нормального хода электролиза магния. В чем проявляется пассивация катода и как ее устранить?

К главе 4

94. На какие компоненты баланса напряжения электролизера для электролиза воды рост плотности тока и повышение температуры оказывают наибольшее влияние?

95. Почему с ростом давления напряжение на электролизере для электролиза воды снижается, хотя напряжение разложения воды при этом увеличивается? Что определяет верхний предел давления, принятый для промышленных электролизеров?

96. Сохранит ли электрод bipolarность, если в bipolarном электролизере сплошной электрод заменить сетчатым? Зависит ли это от геометрических параметров сетки?

97. Что ограничивает возможность дальнейшей интенсификации процесса электролиза воды? Каковы пути снижения удельного расхода электроэнергии при производстве водорода электролизом?

98. Дайте обоснование выбора оптимальных условий (концентрация и температура электролита, анодная плотность тока) электролиза раствора хлорида натрия для получения хлора и щелочи.

99. От чего зависит оптимальность скорости циркуляции электролита (рассола) в диафрагменном хлорном электролизере?

100. О чем свидетельствует повышение концентрации гидроксида натрия в щелоке при электролизе хлорида натрия в диафрагменном электролизере? Какие меры следует при этом предпринять (вариантов ответа не менее трех)?

101. Какие преимущества и недостатки имеет метод получения хлора и щелочи в мембранном электролизере по сравнению с диафрагменным электролизером?

102. Улучшение каких технико-экономических и эксплуатационных характеристик хлорного электролизера связано с заменой графитовых анодов на ОРТА? Почему?

103. Какие условия способствуют максимальному выходу по току гипохлорита натрия при электролизе раствора хлорида натрия?

104. Какую роль при получении хлората натрия электролизом хлорида натрия играют: материал анода, температура электролита, объемная плотность тока? Дайте обоснование выбора оптимальных условий электролиза.

105. Почему при электросинтезе пероксодисерной кислоты стремятся к высокой объемной анодной плотности тока? Как этот фактор реализуется в одностороннем электролизере для электролиза серной кислоты?

106. Какие факторы (не меньше трех) влияют на скорость гидролиза пероксодисерной кислоты, снижая тем самым анодный выход по току продукта электролиза?

107. Почему применение каскада анодных ячеек при электросинтезе пероксодисерной кислоты улучшает определенные (какие?) параметры электролиза?

108. Как известно, рост выхода по току пероксодисерной кислоты при электролизе серной кислоты наблюдается при повышении плотности тока до 10 кА/м^2 . Почему в таком случае оптимальное значение анодной плотности тока в реальном одностороннем электролизере вдвое ниже?

109. Сравните между собой электрохимический и полуюлектрохимический (комбинированный) методы получения перманганата калия. В чем причины различия выходов по току и значений удельного расхода электроэнергии?

110. Какие отличительные особенности имеют аноды и катоды электролизеров для получения перманганата калия электрохимическим и комбинированным методами? Почему в первом случае может наблюдаться пассивация анодов и какими способами ее предотвращают?

111. Какие технологические условия обеспечивают получение диоксида марганца марки ЭДМ-2 электролизом раствора сульфата марганца и чем они отличаются от условий, способствующих получению ЭДМ-1?

112. Какое влияние оказывают компоненты и pH электролита на выход по току иодоформа при электролизе водно-спиртового раствора иодида калия?

113. Чем различаются способы получения иодоформа электролизом водно-спиртового и водно-ацетонового раствора иодида калия?

114. Какие технологические условия обеспечивают селективность процесса электрохимического окисления алифатических спиртов в карбоновые кислоты?

К главе 5

115. Почему в химических источниках тока применяют, как правило, пористые электроды? От каких параметров зависит электрохимическая эффективность пористого электрода?

116. Какие характеристики химических источников тока позволяют их сравнивать между собой независимо от электрохимической системы, массы, размеров и особенностей конструкции?

117. Что такое переполюсовка аккумулятора или элемента при разряде, в каких условиях она возникает и чем опасна? Каковы меры ее предупреждения или недопущения нежелательных последствий?

118. Каков механизм заряда, разряда и саморазряда свинцового аккумулятора?

119. Дайте обоснование выбора оптимальной плотности серной кислоты стартерного свинцового аккумулятора. Какое влияние и почему оказывает концентрация электролита на срок службы свинцового аккумулятора?

120. В чем заключаются преимущества и недостатки ламельного никель-железного аккумулятора? Что ограничивает ток разряда НЖ-аккумулятора?

121. От каких факторов зависит саморазряд никель-железного аккумулятора? Механизм саморазряда НЖ-аккумулятора.

122. Укажите характерные особенности конструкции и принцип работы герметичного никель-кадмиевого аккумулятора. В чем особенность режима заряда герметичного НК-аккумулятора?

123. Какие добавки в активные массы и электролит улучшают электрические и эксплуатационные характеристики герметичного НК-аккумулятора?

124. В чем причины невысокого ресурса в циклах серебряно-цинкового аккумулятора и каковы пути его увеличения?

125. Опишите механизм разряда серебряно-цинкового аккумулятора. Почему разрядная характеристика СЦ-аккумулятора отличается стабильностью, за исключением начального участка разрядной кривой?

126. Если марганцево-цинковый элемент разряжать не непрерывно, а с паузами, то его емкость при этом повышается. Почему?

127. Если агломератную массу солевого МЦ-элемента готовить на основе не пиролюзита, а диоксида марганца ЭДМ-2, то саморазряд элемента снижается. Чем объяснить такую зависимость?

128. На каких стадиях процесса разряда и какую роль играет явление электрокатализа при работе воздушно-цинкового элемента?

129. В чем причины очень высоких удельных характеристик литиевых элементов?

130. Чем объяснить сочетание высокой электрохимической активности лития с очень низким саморазрядом литиевого электрода в электролите с апротонным растворителем?

131. Укажите механизм разряда и саморазряда элемента литий — диоксид марганца. Что ограничивает ток разряда этого элемента?

132. В чем основное различие устройства и характеристик водоактивируемого элемента и элемента ампульной батареи?

133. Почему в элементах ампульных батарей пористые электроды используются значительно реже, чем в химических источниках тока других типов?

134. Каков механизм активации элементов водоактивируемых и ампульных источников тока?

135. Опишите механизм разряда кислородно-водородного топливного элемента. С чем связана стабильность его разрядной характеристики?

136. Какие типы электродов и виды электрокатализаторов используют в кислородно-водородном топливном элементе?

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Прикладная электрохимия/Под ред. А. П. Томилова. М.: Химия, 1984.
Прикладная электрохимия/Под ред. А. Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1974.
Справочник по электрохимии/Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
Флеров В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии. М.: Высшая школа, 1987.

К главе 1

Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита. Киев: Наукова думка, 1985.
Богорид Л. Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1984.
Вячеславов П. М. Электролитические сплавы. Л.: Машиностроение, 1985.
Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Электрохимическое формование. Л.: Машиностроение, 1978.
Гриликес С. Я. Электролитическое полирование. Л.: Машиностроение, 1985.
Ильин В. А. Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, 1984.
Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение, свинцевание. Л.: Машиностроение, 1984.
Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Metallurgy, 1979.
Румянцев Е. М., Давыдов А. Д. Технология электрохимической обработки металлов. М.: Высшая школа, 1984.
Флеров В. Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. М.: Радио и связь, 1988.
Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. М.: Metallurgy, 1986.
Шалкаускас М. И., Ваишялис А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. М.: Химия, 1985.

К главе 2

Баймаков Ю. В., Журич А. И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Metallurgy, 1977.
Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М.: Metallurgy, 1980.
Хейфец В. Л., Грань Т. В. Электролиз никеля. М.: Metallurgy, 1975.

К главе 3

Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. Электролиз расплавленных солей. М.: Metallurgy, 1966.
Ветюков М. М., Цыплаков А. М., Школьников С. Н. Производство алюминия и магния. М.: Metallurgy, 1987.

К главе 4

Мазанко А. Ф., Камарьян Г. М., Ромашин О. П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 1989.

- Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976.
- Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М.: Химия, 1985.
- Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981.
- Якименко Л. М. Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия, 1981.
- Якименко Л. М., Серышев Г. А. Электрохимический синтез неорганических соединений. М.: Химия, 1984.

К главе 5

- Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А. Химические источники тока. М.: Высшая школа, 1989.
- Дасоян М. А., Агуф И. А. Основы расчета, конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергия, 1978.
- Теньковцев В. В., Цетер Б. И. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	3
Глава 1. Гальванотехника	5
Работа 1. Рассеивающая способность электролитов	5
Работа 2. Выравнивающая и микрорассеивающая способность электролитов	12
Работа 3. Электрохимическое цинкование	20
Работа 4. Электрохимическое оловянирование	27
Работа 5. Электрохимическое меднение	31
Работа 6. Электрохимическое никелирование	38
Работа 7. Электрохимическое хромирование	45
Работа 8. Электрохимическое осаждение сплавов олова	51
Работа 9. Электрохимическое осаждение латуни и бронзы	59
Работа 10. Электрохимическое формование	62
Работа 11. Электрохимическая размерная обработка металлов	67
Работа 12. Электрохимическое полирование металлов	75
Работа 13. Анодное оксидирование алюминия	79
Работа 14. Автокаталитическое (химическое) осаждение никеля и меди	90
Работа 15. Химическая и электрохимическая металлизация ди-электриков	96
Работа 16. Изготовление печатных плат	104
Работа 17. Электрохимическое алюминирование из органического электролита	108
Глава 2. Гидроэлектрометаллургия	114
Работа 18. Электрохимическое получение цинка	114
Работа 19. Электрохимическое рафинирование меди	120
Работа 20. Электрохимическое рафинирование никеля	126
Работа 21. Электрохимическое получение порошка меди	132
Глава 3. Электролиз расплавленных солей	141
Работа 22. Электрохимическое получение тройного сплава свинец — натрий — калий	141
Работа 23. Электрохимическое получение магния	144
Работа 24. Электрохимическое получение алюминия	148
Глава 4. Электролиз водных растворов без выделения металлов	156
Работа 25. Баланс напряжения монополярной ванны электролиза воды	156
Работа 26. Утечка тока в биполярной ванне электролиза воды	161
Работа 27. Электрохимическое получение хлора и щелочи	168
Работа 28. Электрохимическое получение гипохлорита и хлората натрия	179

Работа 29. Электрохимическое получение пероксодисерной кислоты и ее солей	185
Работа 30. Электрохимическое получение перманганата калия	191
Работа 31. Электрохимическое получение диоксида марганца	198
Работа 32. Электрохимическое получение иодоформа	201
Работа 33. Электрохимическое окисление алифатических спиртов в карбоновые кислоты	207
Глава 5. Химические источники тока	213
Работа 34. Свинцовый аккумулятор	213
Работа 35. Никель-железный аккумулятор	222
Работа 36. Никель-кадмиевый аккумулятор	226
Работа 37. Серебряно-цинковый и серебряно-кадмиевый аккумуляторы	231
Работа 38. Марганцево-цинковые элементы и батареи	239
Работа 39. Литиевый элемент	242
Работа 40. Водоактивируемый медно-магниевый элемент	246
Работа 41. Ампульный свинцово-цинковый элемент	250
Работа 42. Низкотемпературный кислородно-водородный топливный элемент	256
Глава 6. Техника безопасности при выполнении лабораторных работ	260
Приложения	265
Приложение I. Принципиальные схемы установок для проведения электролиза и измерения потенциалов	265
Приложение II. Подготовка поверхности перед нанесением покрытий	267
Приложение III. Выбор площади покрываемой поверхности и формы образцов в работах по электроосаждению металлов	270
Приложение IV. Расчет выхода по току металла, средней толщины покрытия и продолжительности электролиза	271
Приложение V. Методы контроля покрытий	272
Приложение VI. Ускоренный контроль влияния плотности тока на качество покрытий	281
Приложение VII. Таблица для записи результатов работ по гальванотехнике	283
Приложение VIII. Изготовление измерительного блока для определения рассеивающей способности электролитов	283
Приложение IX. Стандартные потенциалы некоторых электрохимических систем	285
Приложение X. Потенциалы электродов сравнения	287
Приложение XI. Электрохимические эквиваленты некоторых металлов и их соединений	289
Приложение XII. Условные обозначения элементов электрических схем	290
Приложение XIII. Плотность некоторых металлов при 20 °С	292
Приложение XIV. Требования к отчету о лабораторной работе	292
Приложение XV. Контрольные вопросы для подготовки к коллоквиуму	292
Рекомендательный библиографический список	300

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

БАХЧИСАРАЙЦЬЯН Нуне Габриелевна
БАРИСОГЛЕБСКИЙ Юрий Вениаминович
БУРКАТ Галина Константиновна и др.

**ПРАКТИКУМ
ПО ПРИКЛАДНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Редактор Л. Ф. Травина
Техн. редактор М. А. Хомич
Корректор Л. С. Назоренко

ИБ № 2425

Сдано в набор 12.10.89. Подписано в печать 5.04.90. М-23085.
Формат бумаги 60×90/16. Бумага типографская № 1. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 19,0. Усл. кр.-отт. 19,0. Уч.-изд. л. 19,9. Тираж 8600 экз. Зак. 986.
Цена 1 р.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Набрано в Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Государственного комитета СССР по печати, 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29. Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Государственного комитета СССР по печати, 191126, Ленинград. Социалистическая ул., 14.