

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра химии,  
технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники**

# **ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

**Методические указания  
к лабораторным работам  
и контрольные задания для студентов  
специальности 1-47 02 01 «Технология  
полиграфических производств»  
заочной формы обучения**

Минск 2014

УДК 621.357(076.5)  
ББК 35.35я73  
П75

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

**С о с т а в и т е л ь**  
*О. А. Слесаренко*

**Р е ц е н з е н т**  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры общей и неорганической химии БГТУ  
*И. И. Курило*

**Прикладная электрохимия** : метод. указания к лабораторным работам и контрольные задания для студентов специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств» заочной формы обучения / сост. О. А. Слесаренко. – Минск : БГТУ, 2014. – 78 с.  
ISBN 978-985-530-314-6.

Методические указания составлены в соответствии с программой курса «Прикладная электрохимия» для студентов специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств» и содержат информацию, усвоение которой позволит улучшить подготовку студентов в области изготовления и поверхностной модификации свойств элементов полиграфического оборудования. Кроме того, приведены примеры решения типовых задач.

**УДК 621.357(076.5)**  
**ББК 35.35я73**

**ISBN 978-985-530-314-6**

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание предназначено для студентов IV курса заочной формы обучения специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств» и содержит материал, способствующий успешному усвоению основ дисциплины «Прикладная электрохимия».

Электрохимические технологии, применяющиеся в полиграфическом производстве, в частности при изготовлении печатных форм различных способов печати, матриц, штампов, клише тиснения и др., относятся к разделу прикладной электрохимии, называемому «Гальванотехника». Это научно-техническая отрасль дисциплины, связанная с осаждением металлических и неметаллических покрытий с целью придания поверхности новых свойств или изготовления новых изделий. В круг вопросов входят также операции химико-гальванической подготовки поверхности перед нанесением покрытий, химические методы осаждения, химическое и электрохимическое полирование, зернение, травление металлов и т. д.

В рамках изучаемой дисциплины рассмотрение технологических приемов начинается с теоретических основ функционирования электрохимических систем, знание которых позволит затем свободно ориентироваться в материале прикладного характера.

В методических указаниях лаконично изложен материал, необходимый для подготовки к лабораторным работам и анализа полученных экспериментальных результатов.

Представленные примеры и задачи предназначены для закрепления теоретических знаний студентов и приобретения устойчивых навыков расчета основных технологических параметров процессов формирования металлических и неметаллических покрытий.

# ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

## Раздел 1. Теоретические основы электрохимических производств

### 1.1. Равновесные электрохимические системы

Основные составляющие электрохимических систем. Электролиты. Особенности номенклатуры электролитов в прикладной электрохимии.

Возникновение разности потенциалов на границе раздела фаз металл – раствор. Уравнение Нернста. Равновесный потенциал. Стандартный потенциал. Строение двойного электрического слоя в приближении Гельмгольца, Гуи – Чепмена. Явления перезарядки поверхности. Стационарный потенциал.

### 1.2. Законы электролиза

Электролиз водных растворов. Катодные, анодные процессы. Условия протекания параллельных реакций. Схемы электролиза.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность электролитов. Числа переноса, их определение. Фоновые электролиты.

Законы Фарадея для количественного описания электрохимических процессов. Выход по току. Кулонометрия. Расчет основных технологических параметров (продолжительность процесса, толщина покрытия, скорость процесса, выходы по току) для процессов осаждения (растворения) металлов, процессов анодирования.

### 1.3. Кинетика электродных процессов и электродная поляризация

Скорость электрохимической реакции. Плотность тока как характеристика скорости процесса. Распределение плотности тока между параллельными реакциями.

Изменение потенциала электрода под влиянием внешнего тока. Анодная и катодная поляризации, их роль в электрохимических процессах. Поляризационные кривые. Поляризуемость электрода.

Стадийность электрохимического процесса. Понятие о лимитирующей стадии.

Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация. Предельный ток диффузии ионов. Качество металлических покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений. Возможности интенсификации электрохимических процессов в условиях замедленности стадии диффузии.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Электрохимическая кинетика. Зависимость скорости электрохимического процесса от величины энергии активации. Уравнение замедленного разряда. Возможности интенсификации электрохимических процессов в условиях замедленного разряда.

Электрокристаллизация металлов. Кристаллизационное перенапряжение. Связь между структурными характеристиками металлопокрытий и величиной катодной поляризации.

#### **1.4. Структурные и физико-механические свойства металлопокрытий**

Взаимосвязь физико-механических свойств (твердости, износостойкости, пластичности, коэффициента отражения, коррозионной стойкости, пористости, внутренних напряжений) и структуры электроосажденного металла.

Влияние условий электролиза (количественного и качественного состава электролита, температуры, катодной (анодной) плотности тока, гидродинамического режима) на структурные характеристики электроосажденных покрытий. Возможности изменения кристаллической структуры под влиянием добавок ПАВ. Диффузионная природа выравнивания (микрорассеивания). Механизм образования блестящих металлических слоев.

#### **1.5. Катодное макрораспределение плотности тока и осаждаемого металла**

Первичное и вторичное (действительное) распределение тока. Распределение металла. Факторы, определяющие равномерность распределения тока и металла по поверхности электрода. Методы оптимизации первичного распределения тока.

Рассеивающая способность электролита. Способы ее увеличения. Методы измерения рассеивающей способности.

## **Раздел 2. Электрохимические технологии в процессах формного производства**

### **2.1. Подготовка поверхности**

#### **в технологиях гальваностегии и гальванопластики**

Обезжиривание. Назначение процесса. Механизм процесса. Химические и электрохимические способы обезжиривания.

Травление и декапирование. Назначение и механизм процесса. Растворы для травления и декапирования.

Особенности подготовки поверхности в гальванопластике. Требования, предъявляемые к токопроводящим и разделительным слоям. Основные технологические схемы нанесения токопроводящих и разделительных слоев. Особенности процесса электроосаждения металла по проводящему и разделительному слоям.

### **2.2. Меднение**

Физико-химические свойства меди. Применение процесса в технологии изготовления печатных форм глубокой печати.

Закономерности процессов электроосаждения меди в простых и комплексных электролитах. Принципы построения компонентного состава электролитов. Возможности регулирования структурных и физико-механических характеристик медных осадков.

Требования, предъявляемые к электролиту меднения при изготовлении формных цилиндров глубокой печати.

Интенсификация процесса меднения путем использования скоростных электролитов (борфторидного, кремнийфторидного).

### **2.3. Никелирование**

Физико-химические свойства никеля. Применение процесса электролитического никелирования при изготовлении печатных форм глубокой и высокой печати.

Закономерности процесса электроосаждения никеля. Принципы построения компонентного состава электролита.

Требования, предъявляемые к электролитам никелирования при осаждении промежуточного слоя в изготовлении формных цилиндров глубокой печати, трафаретных сеток. Влияние условий электроосаждения на твердость и износостойчивость никелевых осадков.

Использование сульфаминовых электролитов при изготовлении гальваностереотипов.

## **2.4. Хромирование**

Физико-химические свойства хрома. Применение процесса хромирования при изготовлении печатных форм глубокой и высокой печати, матриц тиснения.

Закономерности процесса электроосаждения хрома. Принципы построения компонентного состава электролита. Особенности катодного и анодного процессов. Влияние условий электроосаждения на микроструктуру и физико-механические свойства хромовых покрытий.

Требования, предъявляемые к электролитам хромирования при изготовлении печатных форм различных видов печати. Особенности процесса хромирования стереотипов и клише.

## **2.5. Цинкование**

Физико-химические свойства цинка. Применение процессов осаждения цинка в изготовлении цилиндров глубокой печати с прямым лазерным гравированием.

Закономерности процесса электроосаждения цинка. Принципы построения компонентного состава электролита. Возможности регулирования структурно-механических свойств осадков цинка путем изменения условий электролиза. Повышение износостойкости форм.

## **2.6. Электроосаждение сплавов**

Условия сплавообразования при осаждении металлов. Парциальные поляризационные кривые. Явления сверхполяризации, депольяризации при осаждении сплавов. Ознакомление с процессом электрохимического осаждения латуней, бронз, сплавов на основе цинка. Применение процессов в формном производстве.

## **2.7. Травление Cu, Zn, Mg в изготовлении форм и клише**

Сравнительная характеристика физико-химических свойств цинка и магния. Закономерности процесса травления цинка, магния. Принципы построения компонентного состава раствора травления (эмульсионного, безэмульсионного). Растворы травления меди. Влияние условий травления на характеристики рельефа поверхности. Повышение износостойкости клише.

## **2.8. Зернение алюминия**

Физико-химические свойства алюминия и некоторых его сплавов. Последовательность технологических операций при изготовлении

монометаллических форм офсетной печати на алюминиевой основе. Краткая характеристика полиметаллических форм, особенности технологии их изготовления.

Назначение процедуры зернения поверхности. Технологические параметры процесса, их взаимосвязь со структурой поверхности.

### **2.9. Анодная обработка поверхности**

Процесс оксидирования алюминия при изготовлении монометаллических форм офсетной печати.

Механизм процесса анодного оксидирования алюминия. Влияние условий электролиза на толщину и физико-механические свойства оксидных пленок. Уплотнение и гидрофилизация поверхности.

### **2.10. Методы испытания и контроля электрохимических покрытий**

Методы испытания прочности адгезии покрытия к подложке, измерения толщины, твердости, напряженности и пористости электрохимических покрытий.

---

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

## 1.1. Равновесные электрохимические системы

Предмет электрохимии – электрохимические системы, в которых при пространственном разделении процессов отдачи и присоединения электронов окислительно-восстановительной реакции происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

Электрохимическая система включает в себя следующие составные части:

- электролит – ионный проводник электричества (проводник 2-го рода). Это раствор, который содержит реагирующие вещества и ионизированные вещества, обеспечивающие его электропроводность;
- электроды – электронные проводники (проводники 1-го рода), контактирующие с электролитом;
- металлический проводник, соединяющий электроды и обеспечивающий прохождение тока между ними (внешняя цепь).

Смена типа проводимости на границе электрод – электролит обуславливает направленный обмен электронами между электродом и частицами, находящимися в электролите, при замыкании электрической цепи, т. е. химические превращения веществ.

Поверхность электрода характеризуется величиной электродного потенциала. Механизм возникновения электродного потенциала можно рассмотреть на примере металлической пластины (электрод), погруженной в раствор соли того же металла (электролит). Между электродом и электролитом начинается взаимодействие, заключающееся в переходе катионов из металла в раствор или обратно. Направление перехода определяется соотношением электрохимических потенциалов катионов металла в узлах кристаллической решетки металла  $\bar{\mu}^{(м)}$  и в растворе  $\bar{\mu}^{(р)}$  (в гидратированном состоянии).

Если  $\bar{\mu}^{(M)} > \bar{\mu}^{(P)}$ , катионы переходят из металла в раствор, протекает реакция окисления:  $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + ze^-$ . В то же время поверхность металла заряжается отрицательно, а электролит приобретает избыточный положительный заряд.

Если  $\bar{\mu}^{(M)} < \bar{\mu}^{(P)}$ , катионы переходят из раствора на металл:  $Me^{z+} + ze^- \rightarrow Me^0$ , проходит электрохимическая реакция восстановления. При этом поверхность металла заряжается положительно, а раствор получает отрицательный заряд.

Увеличение заряда поверхности металла приводит к выравниванию электрохимических потенциалов ионов в обеих фазах и установлению динамического электрохимического равновесия, при котором переход катионов, например, из раствора на металл продолжается, но одновременно с той же скоростью совершается обратный переход (из металла в раствор):  $Me^0 \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^-$ .

Возникшему разделению зарядов соответствует разность электрических потенциалов, называемая **абсолютным скачком электродного потенциала**. Измерить или рассчитать его значение невозможно, так как точки, между которыми необходимо определить потенциал, лежат в разных фазах (металле и электролите), и перенос заряда связан не только с электрической работой, но и с химической, поскольку химические потенциалы реальной заряженной частицы в разных фазах различны. При этом химическая и электрическая работы совершаются одновременно, и определить можно только общий энергетический эффект.

Однако можно измерить относительную величину электродного потенциала как электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента (ГЭ), составленного из исследуемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимается равным нулю при любых температурах, – стандартного водородного электрода сравнения. Этот электрод представляет собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, в котором активность ионов водорода равна единице. Через раствор непрерывно пропускается водород под давлением 1 атм, и на поверхности платины устанавливается равновесие:



В ходе измерений положительным электродом (правым в схеме записи ГЭ) является электрод, потенциал которого неизвестен, а от-

рицательным (левым) – водородный электрод. Полученное значение ЭДС называется потенциалом электрода в шкале стандартного водородного электрода сравнения (отн. с. в. э.).

Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы и активности компонентов электролита, материала электрода, температуры и может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^n a_i^{k_i}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, т. е. равновесный потенциал в условиях равенства единице произведения активностей веществ, участвующих в электродной реакции,  $V$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная, принимаемая 8,314 Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $z$  – число электронов, моль;  $F$  – число Фарадея, равное 96 487 А · с/моль;  $\prod_{i=1}^n a_i^{k_i}$  – произведение активностей веществ – участников электродной полуреакции в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам  $\nu$ , причем  $k_i = \nu_i$  для окисленной формы,  $k_i = -\nu_i$  для восстановленной формы.

Переход к десятичной логарифмической функции и подстановка стандартной температуры 298 К в предлогарифменный множитель, а также замена активностей потенциалопределяющих ионов на их молярные концентрации  $C$ , моль/л, позволяет упростить оценочные расчеты равновесных электродных потенциалов.

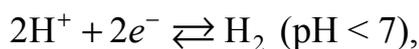
С учетом принятых упрощений запишем уравнения Нернста для реакций, наиболее важных при электроосаждении металлов из водных растворов их солей.

Для окисления и восстановления металлов:

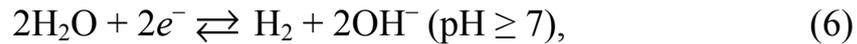


$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg C(\text{Me}^{z+}). \quad (4)$$

Для выделения водорода:



$$E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{H}^{+})^2 = -0,059\text{pH}; \quad (5)$$



$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{C(\text{OH}^-)^2} = -0,828 + \\ + 0,059\text{pOH} = -0,059\text{pH}. \quad (7)$$

Ряд стандартных потенциалов различных металлов, расположенных в порядке возрастания их величин, называется *электрохимическим рядом напряжений*. Следует помнить, что при погружении металла в раствор соли более электроположительного металла наблюдается поверхностная реакция контактного вытеснения.

## 1.2. Законы электролиза

Результаты электролиза зависят от материала электродов и состава растворов. В первую очередь протекает тот процесс, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии, что можно оценить, сравнивая величины равновесных электродных потенциалов возможных электрохимических реакций. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться вещества, имеющие в данных условиях наибольший электродный потенциал. Напротив, на аноде будут окисляться восстановленные формы тех веществ, чей потенциал наиболее отрицателен.

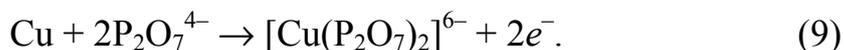
Рассматривая *катодные процессы*, имеющие место при электролизе водных растворов солей, необходимо сопоставить между собой потенциалы всех катионов металлов, входящих в состав электролита, а также потенциал реакции выделения водорода. Если известны концентрации солей и pH электролита, потенциалы рассчитывают по уравнению Нернста.

Например, для нейтральных растворов солей (pH = 7) потенциал водородной реакции составляет -0,42 В. Если среди катионов растворов имеется металл, потенциал которого много больше -0,42 В, катодный процесс будет заключаться в восстановлении только этого металла. Если потенциал выделения металла много меньше потенциала водородного электрода, на катоде будет выделяться только газообразный водород. Наконец, при близких значениях потенциалов на катоде возможен совместный разряд металла и водорода, причем соотношение скоростей их разряда будет зависеть от конкретных условий электролиза.

Некоторые анионы-окислители также способны восстанавливаться на катоде. Например, наличие нитрат-ионов делает невозможным катодное осаждение электроотрицательных металлов, лишь катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и других неактивных (электроположительных) металлов могут быть восстановлены из таких растворов.

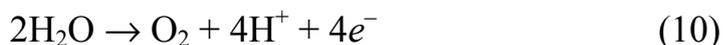
При рассмотрении *анодной реакции* следует помнить о возможности окисления в процессе электролиза материала анода. В связи с этим различают электролиз с активными и инертными анодами.

Активные аноды изготовлены из материала, легко поддающегося окислению. К активным (растворимым) анодам относится большинство металлов, за исключением благородных. При электролизе на таких анодах происходит единственная реакция их окисления до устойчивой в конкретном электролите ионной формы (простой или комплексный ион), например:

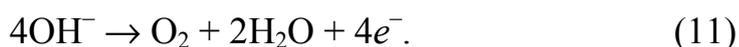


*Инертным* называют анод, материал которого не окисляется в ходе электролиза или образует в результате окисления устойчивые поверхностные соединения с высокой электропроводностью. Это платина, графит, диоксид марганца, диоксид свинца, свинец в сульфатсодержащих растворах, никель в щелочных средах и др.

На инертном аноде происходит электрохимическое выделение кислорода за счет окисления молекул воды ( $\text{pH} \leq 7$ ):



или анионов гидроксида ( $\text{pH} > 7$ ):



Окисление анионов кислоты (например,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) не происходит, так как требует очень высоких потенциалов (см. табл. ПЗ).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) или их солей на аноде не выделяется кислород и идет окисление бескислородного аниона:



Преимущественное выделение хлора (более сильного окислителя, чем кислород) объясняется меньшими кинетическими затруднениями реакции (12) в сравнении с реакцией (10).

**Объединенный закон Фарадея**, отражающий количественные изменения в системе при электролизе, может быть сформулирован так: если на электроде протекает одна электрохимическая реакция, то изменение массы вещества, участвующего в этой реакции, пропорционально количеству прошедшего через электролит электричества:

$$\Delta m = qQ = qIt, \quad (14)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы вещества, г;  $q$  – электрохимический эквивалент вещества, г/(А · ч);  $Q$  – количество электричества, А · ч;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – продолжительность электролиза, ч.

**Электрохимический эквивалент вещества** численно равен массе вещества, превращенного на электроде при пропускании через электрохимическую систему единицы количества электричества:

$$q(X) = \frac{\nu M(X)}{zF}, \quad (15)$$

где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент вещества в электродной реакции, моль;  $M(X)$  – молярная масса вещества, г/моль;  $z$  – число электронов, участвующих в реакции, моль;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 26,8 А · ч/моль.

Для газообразных веществ дополнительно может быть рассчитан объемный электрохимический эквивалент:

$$q^V(X) = \frac{\nu V_m(X)}{zF}, \quad (16)$$

где  $V_m(X)$  – молярный объем любого газа, равный 22,4 дм<sup>3</sup>/моль при н. у.

Подстановка объемного электрохимического эквивалента в закон Фарадея позволяет найти объем газа, участвующего в реакции:

$$V(X) = q^V(X)Q. \quad (17)$$

На практике часто оказывается, что фактическое количество превращенного на электродах продукта ( $m_{\text{ф}}$  или  $V_{\text{ф}}$ ) не равно теоретическому ( $m_{\text{т}}$  или  $V_{\text{т}}$ ). Причиной этого могут быть параллельно протекающие побочные реакции, например выделение водорода при осаждении металла, неполное восстановление катионов, параллельное восстановление катионов нескольких видов и др. Это учитывают в расчетах введением коэффициента, называемого выходом по току.

**Выход по току (ВТ)** целевого процесса – доля количества электричества, затраченная на данную реакцию:

$$\text{ВТ}(X) = \frac{Q(X)}{Q} = \frac{I(X)}{I}. \quad (18)$$

На практике ВТ определяют как выраженное в процентах отношение количества фактически полученного на электроде продукта к его теоретическому количеству, рассчитанному по закону Фарадея:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{ф}}}{m_{\text{т}}} 100\% = \frac{m_{\text{ф}}}{qI\tau} 100\%. \quad (19)$$

Чем больше удельный вес побочных реакций, тем меньше выход по току основного продукта.

Иногда при экспериментальном определении ВТ его значение выше 100%, например при анодном растворении Ni в кислом электролите. Это можно объяснить, если учитывать одновременное химическое растворение никеля в кислоте, из-за которого фактическая убыль массы электрода оказывается больше, чем теоретически рассчитанная.

С учетом выхода по току расчетные формулы (14) и (17) записываются следующим образом:

$$\Delta m(X) = q(X)I\tau \text{ВТ}(X), \quad (20)$$

$$V(X) = q^V(X)I\tau \text{ВТ}(X). \quad (21)$$

Существуют системы, в которых весь ток расходуется лишь на одну электрохимическую реакцию. Такие электрохимические системы используются для измерения количества прошедшего электричества и называются **кулонометрами**.

Медный кулонометр представляет собой систему, в которой медные аноды и катодная пластина из меди или латуни погружены в электролит следующего состава:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 150 \text{ г/дм}^3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г/дм}^3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 50 \text{ г/дм}^3$ .

При катодной плотности тока  $0,2-2,0 \text{ А/дм}^2$  на поверхности катода с выходом по току 100% оседает компактный медный осадок. Тогда в соответствии с законом Фарадея (14) количество электричества можно рассчитать, измерив привес катода кулонометра  $\Delta m_{\text{к}}$ , г, за время электролиза:

$$Q = I\tau = \frac{\Delta m_{\text{к}}}{q_{\text{Cu}}}, \quad (22)$$

где  $q_{\text{Cu}}$  – электрохимический эквивалент меди для электролита кулонометра, равный 1,22 г/(А · ч).

Газовый кулонометр – платиновые электроды, погруженные в раствор щелочи. В такой системе на электродах с выходом по току 100% происходит выделение водорода (на катоде) и кислорода (на аноде) по реакциям (6) и (11) соответственно. Количество электричества можно рассчитать, зная объем газа, выделившегося на катоде или аноде, или общий объем выделившихся в ходе эксперимента газообразных веществ ( $V_{\text{к}}, V_{\text{а}}, V_{\text{газ}}$ , дм<sup>3</sup>, соответственно):

$$Q = I\tau = \frac{V_{\text{к}}}{q_{\text{H}_2}^V} = \frac{V_{\text{а}}}{q_{\text{O}_2}^V} = \frac{V_{\text{газ}}}{q_{\text{H}_2}^V + q_{\text{O}_2}^V}. \quad (23)$$

Сила тока, отнесенная к единице площади электрода, называется плотностью тока:

$$i = \frac{I}{S}, \quad (24)$$

где  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  $S$  – площадь поверхности электрода, контактирующей с электролитом, м<sup>2</sup>.

Для того чтобы рассчитать продолжительность электрохимического процесса или толщину электроосажденного металла, следует помнить, что:

$$m = \rho S\delta, \quad (25)$$

где  $m$  – масса осажденного металла, г;  $\rho$  – плотность этого металла, г/м<sup>3</sup>;  $S$  – площадь обрабатываемой поверхности, м<sup>2</sup>;  $\delta$  – толщина покрытия, м.

Подставляя это выражение в формулу (20) и учитывая, что  $I = iS$ , получаем формулу для нахождения толщины покрытия:

$$\delta = \frac{q(\text{Me})i\tau VT(\text{Me})}{\rho}. \quad (26)$$

Время осаждения покрытия заданной толщины вычисляется по формуле

$$\tau = \frac{\rho\delta}{qiVT(\text{Me})}. \quad (27)$$

Скорость осаждения металла  $v$ , г/ч, г/(дм<sup>2</sup> · ч), мкм/ч, определяется по формулам соответственно:

$$v = q(\text{Me})/VT(\text{Me}), \quad (28)$$

$$v = q(\text{Me})i\text{BT}(\text{Me}), \quad (29)$$

$$v = \frac{q(\text{Me})i_{\text{к}}\text{BT}(\text{Me})}{\rho} \cdot 10^6. \quad (30)$$

В расчетах параметров процессов формирования анодно-оксидных пленок следует учитывать уменьшение их плотности в сравнении с табличным значением за счет заметной пористости (до 25%):

$$\rho_{\text{пор}} = \rho_{\text{бесп}}(1 - \Pi), \quad (31)$$

где  $\rho_{\text{пор}}$  – плотность пористого оксидного слоя, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{бесп}}$  – плотность беспористого материала, г/см<sup>3</sup>;  $\Pi$  – пористость, доли процента.

Количество электричества при анодном оксидировании распределяется на три реакции:

1) образование оксидной пленки



2) прямое или опосредованное растворение металла (переход его ионов в электролит)



3) выделение кислорода



В ходе оксидирования по первой реакции происходит увеличение массы анодируемого изделия (пластины) за счет поглощения алюминием кислорода с построением кристаллической решетки оксида:

$$\Delta m_+ = q(\text{O})Q\text{BT}(\text{Me}_2\text{O}_z), \quad (35)$$

где  $q(\text{O})$  – массовый электрохимический эквивалент кислорода, г/(А · ч).

По второй реакции масса изделия убывает – металл растворяется:

$$\Delta m_- = q(\text{Me})Q\text{BT}(\text{Me}). \quad (36)$$

Общее изменение массы изделия при анодном оксидировании составит:

$$\Delta m = \Delta m_+ - \Delta m_-. \quad (37)$$

### 1.3. Кинетика электродных процессов и электродная поляризация

Прохождение электрического тока через электрохимическую систему связано не только с химическими превращениями, но и с изменением ее электрических характеристик. Так, напряжение на электролизере при любой реальной силе тока будет больше обратной ЭДС этой системы. Одной из причин различия являются омические падения напряжения на каждой части электрохимической системы, однако основная причина – изменение величин электродных потенциалов при прохождении тока через систему.

Смещение потенциала электрода от равновесного значения при некоторой плотности тока называют *электродной поляризацией*.

Различают катодную  $\Delta E_k$  и анодную  $\Delta E_a$  поляризации:

$$\Delta E_k = E_k - E_p < 0, \quad (38)$$

$$\Delta E_a = E_a - E_p > 0, \quad (39)$$

где  $E_k$ ,  $E_a$  – потенциалы соответственно катода и анода под током, В;  $E_p$  – потенциал электрода в отсутствие тока, В.

Зависимость плотности тока на электроде (скорости электрохимической реакции) от потенциала называется *поляризационной характеристикой* электрохимической реакции. Это основная зависимость, отражающая кинетические особенности данной реакции. Графическое выражение поляризационной характеристики называется *поляризационной кривой*. На рис. 1 приведены примеры катодных поляризационных кривых 1, 2 и анодных поляризационных кривых 3, 4. Исследуя эти зависимости, можно получить представление о механизме электродной реакции и определить факторы, влияющие на ее скорость.

Как правило, чем сильнее потенциалы катода и анода отличаются от равновесных значений, тем больше ток, проходящий через систему. Если же на поляризационной кривой наблюдается снижение плотности тока при увеличении поляризации, то говорят о *пассивации электрода* (кривая 4).

Как правило, пассивация вызывается образованием на электродной поверхности веществ, обладающих высоким электрическим сопротивлением и препятствующих протеканию тока.

В ряде случаев на электроде одновременно протекает несколько процессов. Например, катодное выделение металлов часто сопровождается выделением газообразного водорода. В этом случае поляри-

зационные кривые, характеризующие каждый отдельный процесс, называют парциальными кривыми, а экспериментальную катодную кривую, характеризующую поляризацию электрода, – суммарной, или общей, поляризационной кривой.

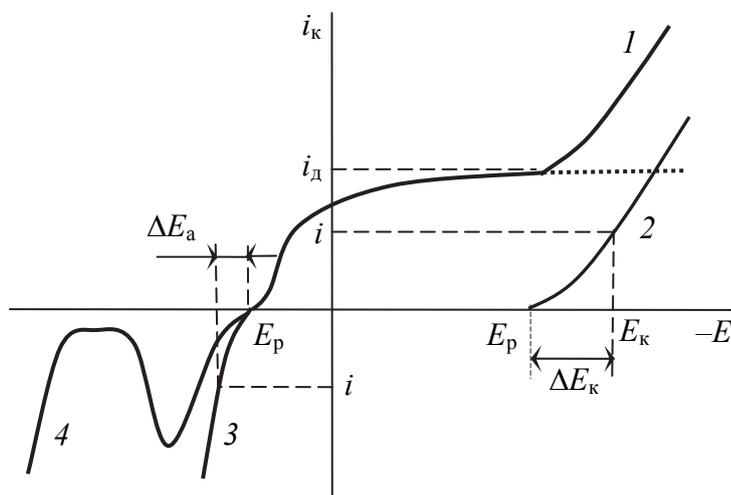


Рис. 1. Поляризационные зависимости:  
1, 2 – катодные; 3 – анодная; 4 – анодная с участком пассивности

Если при заданном потенциале возможно  $n$  электрохимических реакций, то общая плотность тока, протекающего через границу раздела фаз, будет равна:

$$i = \sum_{j=1}^n i_j. \quad (40)$$

Иногда общую плотность обозначают как  $i_{\Sigma}$ . Доля плотности тока, расходуемая на данную электрохимическую реакцию, или выход по току  $ВТ_j$ , определяются выражением

$$ВТ_j = \frac{i_j}{\sum_{j=1}^n i_j} = \frac{i_j}{i_{\Sigma}}. \quad (41)$$

В случае если одновременное протекание реакций не меняет механизм каждой из них, для построения суммарных кривых и оценки величины выхода по току той или иной реакции можно пользоваться индивидуальными поляризационными кривыми, полученными в условиях, когда на электроде протекает только одна реакция.

Причиной возникновения электродной поляризации (избытка или недостатка электронов на поверхности электрода) является различие в скоростях передачи электрических зарядов в металле (где перемещение электронов затруднено незначительно) и на границе раздела фаз металл – электролит, где ток протекает за счет осуществления электрохимических реакций, имеющих конечную, относительно небольшую скорость.

Любую электрохимическую реакцию можно представить как сложный многостадийный гетерогенный процесс. Например, для катодного восстановления металла при электролизе водного раствора его простой соли такими стадиями являются:

– доставка гидратированных катионов металла из объема электролита в зону реакции – приэлектродное пространство ( $\sim 10^{-10}$  м). Эта стадия осуществляется за счет электромиграции ионов, конвективного переноса и молекулярной диффузии, возникающей вследствие разности концентраций разряжающихся ионов в объеме раствора и у поверхности катода. Разница концентраций возникает по причине снижения концентрации катионов в приэлектродном слое при их восстановлении;

– собственно электрохимическая реакция восстановления. Ион, находящийся в зоне реакции, теряет гидратную оболочку и, присоединяя электроны, превращается в атом;

– образование новой фазы. Атом встраивается в кристаллическую решетку металла.

Скорость любого многостадийного процесса определяется скоростью его самой медленной (лимитирующей) стадии. Если природа лимитирующей стадии известна, то при рассмотрении поляризационных явлений термин «поляризация» заменяется на термин «перенапряжение» с указанием названия стадии.

Если медленной стадией электродного процесса является доставка разряжающихся частиц в зону реакции или отвод из нее продуктов реакции, то кинетику такого процесса называют диффузионной.

В отсутствие внешнего тока концентрация катионов металла во всем объеме раствора одинакова ( $C_0$ ). В процессе электролиза происходит их быстрый разряд. Убыль катионов в приэлектродной зоне не успевает компенсироваться из-за низкой скорости диффузии, и их концентрация ( $C_s$ ) становится меньше, чем в объеме электролита ( $C_0$ ).

Слой электролита, в котором концентрация иона изменяется от объемной до поверхностной, называется диффузионным.

Изменение поверхностной концентрации влечет за собой изменение потенциала электрода в соответствии с уравнением Нернста. Смещение потенциала электрода от равновесного значения при прохождении через электрохимическую систему электрического тока в результате изменения концентрации электролита в приэлектродном слое, обусловленного замедленной доставкой разряжающихся ионов, называется перенапряжением диффузии ( $\eta_d$ ).

При диффузионной кинетике скорость катодного процесса ( $i_k$ ) осаждения металла не может быть произвольно большой (рис. 2, кривые 1 и 2). Ее максимальная величина – предельный ток диффузии ионов ( $i_d$ ) – отвечает условию, при котором концентрация разряжающихся ионов вблизи катода ( $C_s$ ) становится равной нулю:

$$i_d = \frac{zFDC_0}{\delta}, \quad (42)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии ионов,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $C_0$  – концентрация разряжающихся ионов,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя,  $\text{м}$ .

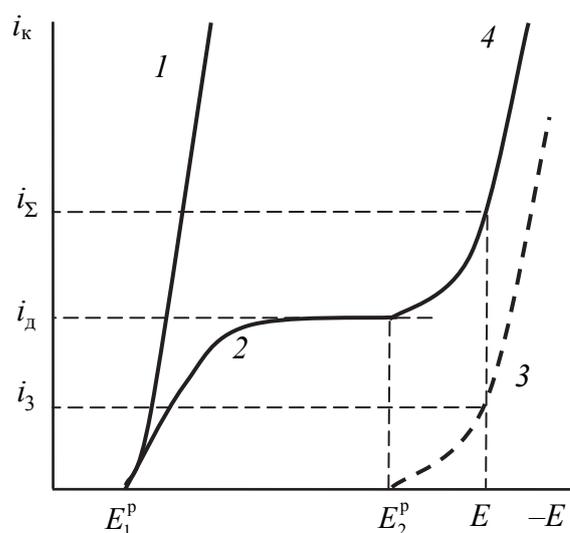


Рис. 2. Обобщенные поляризационные кривые для осаждения металла:

- 1 – нет диффузионных ограничений; 2 – диффузионный контроль процесса; 3 – парциальная кривая для второго возможного процесса;
- 4 – суммарная катодная поляризационная кривая

Уравнение поляризационной кривой в случае перенапряжения диффузии имеет следующий вид:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{р}} + \eta_{\text{д}} = E_{\text{р}} + \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i_{\text{к}}}{i_{\text{д}}} \right). \quad (43)$$

Как видно из этого выражения (кривая 2 на рис. 2), при  $i_{\text{к}} \approx i_{\text{д}}$  потенциал катода резко смещается в сторону отрицательных значений. При этом на катоде начинают восстанавливаться другие, более электроотрицательные ионы, присутствующие в электролите (кривая 3 на рис. 2), и плотность тока на катоде вновь возрастает, так как представляет собой сумму плотностей токов двух реакций при любом значении потенциала  $E$  (кривая 4 на рис. 2):

$$i_{\text{к}} = i_{\Sigma} = i_{\text{д}} + i_3. \quad (44)$$

По достижении предельного тока диффузии резко ухудшается качество покрытия: оно становится темным, рыхлым, губчатым. Кроме того, резко снижается выход по току металла. Поэтому рабочий диапазон плотностей тока осаждения металла  $\sim 0,7i_{\text{д}}$ .

Для увеличения скорости процесса в условиях диффузионной кинетики необходимо:

- 1) повысить концентрацию электролита, при этом равновесный потенциал смещается в электроположительную сторону и увеличивается  $i_{\text{д}}$ ;
- 2) поднять температуру раствора, увеличив тем самым коэффициент диффузии ионов;
- 3) вести электролиз при интенсивном перемешивании электролита, в этом случае значительно снижается  $\delta$ .

Если наиболее медленной стадией электродного процесса является сама электрохимическая реакция (разряд или ионизация частиц), то кинетику такого процесса называют электрохимической.

Смещение потенциала электрода от равновесного значения, обусловленное замедленностью протекания стадии присоединения или отдачи электрона, называется электрохимическим перенапряжением ( $\eta_{\text{э}}$ ).

Причиной малой скорости электрохимической реакции является ее высокая энергия активации:

$$|i_{\text{к}}| = K_1 C_1 \exp \left( -\frac{E_{\text{к}}^*}{RT} \right), \quad (45)$$

$$i_{\text{а}} = K_2 C_2 \exp \left( -\frac{E_{\text{а}}^*}{RT} \right), \quad (46)$$

где  $i_k$ ,  $i_a$  – скорости соответственно катодной и анодной реакций, А/см<sup>2</sup>;  $K_1$ ,  $K_2$  – константы скоростей этих реакций;  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрации частиц, разряжающихся соответственно в ходе катодной и анодной реакций, моль/дм<sup>3</sup>;  $E_k^*$ ,  $E_a^*$  – энергия активации электрохимических реакций, Дж/моль. В свою очередь, энергия активации электрохимической реакции является функцией электродной поляризации:

$$E_k^* = E_0^* + \alpha z F \eta_э, \quad (47)$$

$$E_a^* = E_0^* + (1 - \alpha) z F \eta_э, \quad (48)$$

где  $E_0^*$  – часть энергии активации, не зависящая от потенциала;  $\alpha$  – коэффициент переноса, отражающий степень влияния потенциала электрода на величину энергии активации ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ).

Поэтому поляризационная кривая в случае электрохимического перенапряжения носит экспоненциальный характер (рис. 3, а) в соответствии с уравнением

$$i_k = -i_0 e^{-\frac{\alpha z F \eta_э}{RT}} = -i_0 e^{-\frac{\alpha z F}{RT}(E_k - E_p)}, \quad (49)$$

где  $i_0$  – плотность тока обмена, характеризующая скорость реакций окисления и восстановления в состоянии динамического равновесия (при равновесном потенциале), А/см<sup>2</sup>.

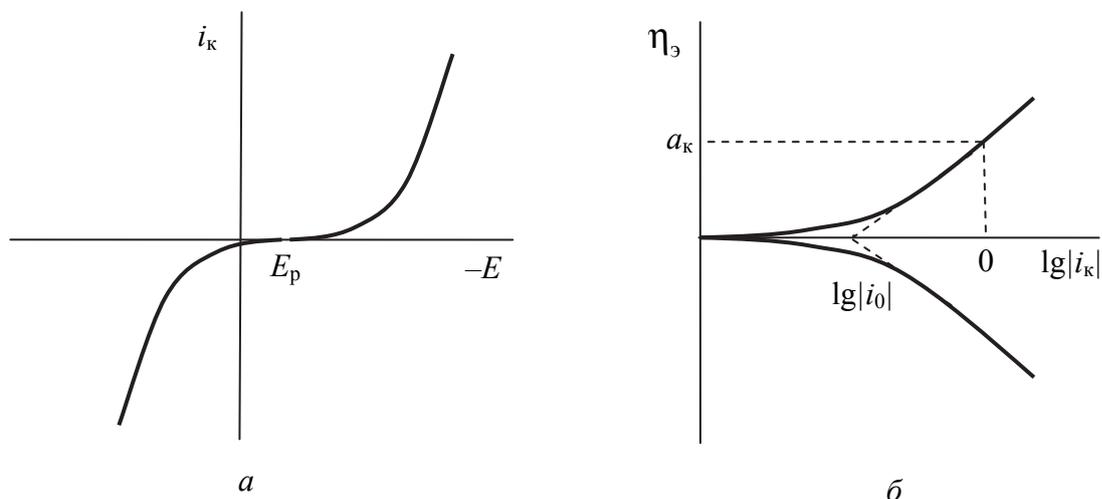


Рис. 3. Поляризационные кривые, характерные для реакций, протекающих с замедленной стадией присоединения или отдачи электрона в традиционных (а) и в тафелевских (б) координатах

Логарифмирование формулы (49) позволяет линеаризовать зависимость электрохимического перенапряжения реакции от катодной

плотности тока в полулогарифмических координатах Тафеля (рис. 3, б):

$$\eta_э = a + b \ln|i_к|, \quad (50)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы, не зависящие от катодной плотности тока. Величина константы  $a$  зависит от материала электрода и состояния его поверхности. Константа  $b$  определяется механизмом протекающих на электроде превращений.

Таким образом, для повышения скорости процесса, протекающего в условиях электрохимической кинетики, необходимо увеличить концентрацию электролита, повысить его температуру, сместить потенциал электрода в сторону электроотрицательных значений от равновесного значения потенциала в случае катодных процессов и в положительном направлении от равновесного значения потенциала в случае анодных процессов.

С образованием новой фазы (металлического осадка) связано кристаллизационное перенапряжение ( $\eta_{кр}$ ). В процессе электрокристаллизации металла на катоде выделяют две основные стадии:

- возникновение объемного кристаллического зародыша (центра кристаллизации);
- рост кристалла.

Поверхность растущего кристалла энергетически неоднородна, т. е. на ней имеются участки, где достройка кристаллической решетки происходит труднее или легче. Начало роста новой грани сопровождается наибольшими затруднениями. Напротив, достройка грани путем многократного присоединения атомов в наиболее энергетически выгодных местах происходит с наименьшими торможениями.

Важнейшие физико-механические свойства металлопокрытий (твердость, износоустойчивость, напряженность, пористость, хрупкость и др.) определяются особенностями их кристаллической структуры. С уменьшением размера кристалла металлические покрытия, как правило, получают более плотными, твердыми, износостойкими.

Структура электроосажденного металла зависит от соотношения скоростей возникновения центров кристаллизации ( $v_в$ ) и роста кристаллов ( $v_р$ ).

Теория электрокристаллизации устанавливает связь между величиной поляризации катода и структурой металлопокрытия:

$$v_в = B_1 \exp\left(-\frac{K_1}{\Delta E_к^2}\right), \quad (51)$$

$$v_p = B_2 \exp\left(-\frac{K_2}{\Delta E_k}\right), \quad (52)$$

где  $B_1, B_2, K_1, K_2$  – некоторые константы.

Как следует из уравнений (51) и (52), с увеличением катодной поляризации скорость возникновения центров кристаллизации повышается значительно быстрее, чем скорость их роста, поэтому структура металлических покрытий становится мелкокристаллической. Отсюда все факторы, позволяющие увеличить поляризацию, способствуют улучшению структуры и физико-механических свойств металлопокрытий.

Взаимосвязь между поляризацией и величиной зерна хорошо видна при осаждении металлов из растворов простых солей.

Все металлы в зависимости от величины перенапряжения при их осаждении могут быть разбиты на три группы:

- 1) серебро, кадмий, олово и др.;
- 2) висмут, медь, цинк;
- 3) кобальт, железо, никель.

Металлы первой группы осаждаются с очень малым перенапряжением ( $\sim 10^{-3}$  В). При плотностях тока, применяемых в гальванотехнике, образуются грубокристаллические покрытия с зернами, линейные размеры которых достигают десятков микрометров.

Металлы второй группы имеют более удовлетворительные осадки. Величина зерна у них составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  см, а перенапряжение равно  $10^{-2}$  В.

Металлы группы железа (третья группа) осаждаются в виде мелких кристаллов величиной  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см. Перенапряжение достигает  $10^{-1}$  В.

Катодную поляризацию можно увеличить, снижая концентрацию разряжающихся ионов. Это можно обеспечить либо разбавлением электролита водой, либо добавлением к нему солей щелочных или щелочно-земельных металлов, имеющих общий анион с солью осаждаемого металла (например, добавление сульфата натрия к сернокислому электролиту никелирования). Последний способ предпочтительнее, так как при разбавлении водой происходит заметное снижение электропроводности раствора, что приводит к ухудшению распределения металла по поверхности, а также повышает напряжение на электролизере.

Значительное увеличение поляризации наблюдается при замене электролитов на основе простых солей металлов на комплексные, а также при введении в электролит некоторых ПАВ.

## 1.4. Структурные и физико-механические свойства металлопокрытий

Важнейшие физико-механические свойства металлопокрытий (твердость, износоустойчивость, напряженность, пористость, хрупкость и др.) определяются особенностями их кристаллической структуры. С уменьшением размера кристалла металлические покрытия, как правило, получают более плотными, твердыми, износостойкими.

Структура поликристаллического осадка зависит от многих факторов: природы осаждаемого металла, плотности тока, кристаллической структуры металла основы, состава электролита и режима осаждения, природы и концентрации специальных добавок, применяемых для улучшения структуры. Предложено различать четыре типа кристаллических осадков:

- изолированные кристаллы, ориентированные в направлении электрического поля (дендриты и порошки);
- кристаллы, ориентированные к основе и воспроизводящие ее структуру (грубокристаллические осадки);
- текстурированные компактные осадки, ориентированные в направлении поля (мелкокристаллические столбчатые осадки);
- неориентированные мелкодисперсные осадки, состоящие из беспорядочно ориентированных зерен.

Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию на катоде более мелкозернистых осадков металла. Наиболее заметно влияет плотность тока на структуру осадка в электролитах с резко выраженной катодной поляризацией.

Однако при превышении плотности тока, допустимой для конкретного электролита, качество покрытия резко ухудшается, снижается и выход по току его образования. Для процессов, контролируемых диффузией, это происходит при плотностях тока, близких к предельной диффузионной плотности тока разряда ионов.

В других случаях осложнения в катодном процессе связаны с выделением водорода и увеличением рН прикатодной зоны. При слишком высоких плотностях тока подщелачивание среды может привести к образованию гидроксидов металла и загрязнению ими катодного осадка, что обуславливает его хрупкость и образование в нем пустот и язвин.

Поэтому плотность тока необходимо выбирать в соответствии с составом электролита, главным образом, с концентрациями соли выделяемого металла и ионов водорода в растворе, с температурой и

условиями перемешивания электролита. Чем больше концентрация соли выделяемого металла, выше температура электролита и интенсивнее перемешивание, тем больше допустимая плотность тока. В некоторых случаях увеличение плотности тока до известного предела способствует определенной ориентации кристаллов в осадке.

Повышение температуры при прочих постоянных условиях (состав электролита и плотность тока), как правило, снижает катодную поляризацию, обеспечивая образование более крупнозернистых осадков.

В то же время при повышении температуры увеличивается коэффициент диффузии ионов, растет выход по току осаждения металлов (за исключением процесса хромирования), поэтому электроосаждение покрытия можно вести при более высоких плотностях тока. Повышение же плотности тока, о чем было сказано выше, способствует уменьшению размеров кристаллов в осадке и, следовательно, как бы компенсирует обратное действие температуры на структуру. Кроме того, почти во всех электролитических процессах при увеличении температуры электролита уменьшаются внутренние напряжения в осадках и их хрупкость, осадки получаются более пластичными.

К повышению температуры во многих случаях прибегают с целью увеличения растворимости применяемых солей, повышения анодного выхода по току (предупреждается или устраняется пассивирование анодов), увеличения электропроводности электролита и уменьшения количества внедряющегося в электролитический осадок водорода. В некоторых случаях температура электролита влияет также и на ориентацию кристаллов в осадке. При увеличении температуры выше оптимальной совершенство текстуры снижается.

Перемешивание электролита очень часто применяют в электролитических ваннах с целью поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения диффузионных ограничений скорости разряда. Поэтому в ваннах с перемешиваемым электролитом можно получать плотные мелкозернистые гладкие осадки при высоких плотностях тока, с повышенным выходом металла по току. Чем выше предполагаемая плотность тока, тем интенсивнее должно быть перемешивание электролита.

Способы организации перемешивания:

1) механическое перемешивание – при помощи механических мешалок, при покачивании или вращении обрабатываемого изделия в электролите;

2) циркуляционное или эжекторное перемешивание – вывод циркуляционного насоса снабжен форсунками, расположенными ниже уровня электролита в ванне и обеспечивающими равномерное интенсивное перемешивание электролита во всем объеме электролизера;

3) перемешивание сжатым воздухом, очищаемым перед подачей в ванну от масла и пыли в специальных фильтрах;

4) наложение ультразвуковых колебаний.

Перемешивание сжатым воздухом можно применять в кислых медных, никелевых, цинковых и других ваннах, состав которых не меняется под действием кислорода и диоксида углерода, содержащихся в воздухе. По этой причине использование сжатого воздуха непригодно для электролитов железнения, цинкатных и цианистых растворов.

Влияние ультразвука сводится к интенсивному перемешиванию электролита вблизи катода, что позволяет получать компактные осадки при очень высоких плотностях тока, когда без перемешивания или даже при перемешивании электролита другими способами образуются губчатые осадки или гидроксиды. Однако при очень большой интенсивности ультразвукового поля действие его не ограничивается только выравниванием концентрации ионов металла в прикатодном слое. В некоторых случаях под действием ультразвука в зависимости от интенсивности и частоты колебаний меняются условия адсорбции, пассивирования и т. д., что, соответственно, сказывается на структуре электролитических осадков, поэтому наложение ультразвука – не универсальный метод, применимый только в рамках определенных технологических разработок.

При перемешивании электролита необходимо производить периодическую или непрерывную фильтрацию раствора для очистки его от загрязнений анодным (и донным) шламом, иначе качество осадка может сильно ухудшиться. Частицы шлама, находясь во взвешенном состоянии, попадают на катод, загрязняют осадок, вызывают образование на нем шишковатых наростов.

Важнейшим средством изменения кристаллической структуры металлического покрытия являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Их адсорбция на поликристаллическом осадке часто протекает избирательно, поскольку различные грани кристалла обладают неодинаковой поверхностной энергией. Адсорбционные слои повышают энергию активации разряда металла, перераспределяя плотность тока на менее пассивные грани. Избирательная адсорбция, таким образом, может привести к появлению текстуры осадка.

При адсорбции некоторых ПАВ, характеризующихся высокой скоростью адсорбции, при высокой концентрации их в электролите поверхность электрода полностью покрыта адсорбированным слоем и разряд ионов металла протекает в условиях высокой поляризации в любой точке поверхности. Это содействует формированию чрезвычайно мелкозернистой структуры покрытия и появлению блеска.

Другая группа органических веществ способствует выравниванию поверхности осадка. Их действие обусловлено адсорбционно-диффузионным механизмом. Например, если поверхность металла имеет микровыступы, то при включении тока вначале происходит осаждение металла и восстановление или захватывание в осадок органического вещества по всей поверхности. Поскольку диффузия органического вещества в углубления затруднена, то его концентрация здесь понижается, что вызывает увеличение скорости осаждения металла. Скорость же осаждения металла на выступах ниже, так как процесс сильно ингибируется непрерывно поступающим из объема раствора органическим веществом.

## **1.5. Катодное макрораспределение плотности тока и осаждаемого металла**

Равномерное распределение силовых линий электрического поля в объеме электролита и на поверхности катода наблюдается только в том случае, если анод и катод имеют одинаковую площадь, равноудалены друг от друга и их поверхность ограничена диэлектрическими стенками сосуда. Во всех других случаях на это распределение влияют размеры и форма электродов, электролизера; расположение электродов друг относительно друга и стенок электролизера и др. Пазаы, углубления, узкие отверстия, обратная сторона катодной поверхности, экранированные участки катода – участки пониженной плотности тока. Края, углы, макровыступы и т. п. – участки повышенной плотности тока.

В соответствии с законом Фарадея толщина металлического покрытия на этих участках также будет различаться. Неравномерное распределение плотности тока и разнотолщинность покрытия на изделии могут приводить к различным видам брака, например:

– местное почернение, подгар покрытия, изменение химического состава и физических свойств при превышении допустимой технологической плотности тока;

– отсутствие покрытия при локальном снижении плотности тока до величины, меньшей критической плотности тока для данного электролита в случае, если выделение водорода – более электроположительный процесс;

– растрескивание и отслаивание покрытия при завышении его толщины в сравнении с рекомендуемой для данного электролита;

– отсутствие необходимых защитных и других функциональных свойств на участках поверхности с малой толщиной покрытия.

Поэтому важной технологической задачей при нанесении металлических покрытий на изделия сложной конфигурации является поиск оптимальных условий осаждения равномерного по толщине осадка.

При оценке равномерности осаждения покрытия различают первичное распределение тока, зависящее только от геометрических параметров системы и характеризующееся наибольшей разницей действительных плотностей тока на различных участках катодной поверхности, и вторичное (действительное) распределение, более равномерное в сравнении с первичным.

Способность электролита улучшать действительное распределение тока по поверхности катода по сравнению с первичным распределением называется *рассеивающей способностью электролита по току* ( $PC_T$ ).

Улучшение распределения тока в действительных системах связано с перераспределением электрического поля в электролизере, возникающем вследствие поляризационных явлений на электродах. В целом, чем выше *поляризуемость электрода* ( $\Delta E / \Delta i$ ) и *электропроводность электролита*, тем более равномерным будет распределение тока по катодной поверхности.

Все параметры процесса электролиза, воздействующие на поляризуемость электрода и (или) электропроводность электролита, будут оказывать влияние и на рассеивающую способность электролита по току.

*Поляризуемость* определяется по наклону поляризационной кривой в рабочей области плотностей тока (кривые 1 и 2 на рис. 4). Если зависимость криволинейна, необходимо провести касательную к кривой и рассчитать поляризуемость по наклону  $\alpha$  касательной (кривая 3 на рис. 4). Анализируя рассеивающую способность электролитов, не следует путать понятия «поляризация» и «поляризуемость». Электролит с высокой поляризацией при осаждении металла может иметь плохую рассеивающую способность из-за низкой поляризуемости в рабочей области плотностей тока (кривая 3 на рис. 4), например универсальный электролит хромирования.

Повышает  $PC_T$  комплексообразование, снижение концентрации основного компонента, увеличение удельной электропроводности электролита за счет изменения кислотности или увеличения концентрации фоновых солей, уменьшение катодной плотности тока осаждения. Повышение температуры электролита увеличивает его электропроводность, однако приводит к снижению поляризуемости, поэтому изменение рассеивающей способности с изменением температуры неоднозначно.

**Распределение металла** (более важное в практическом отношении) совпадает с распределением тока только в том случае, когда выход по току металла  $BT(Me)$  не зависит от плотности тока его осаждения (кривая 1 на рис. 5). Такая зависимость наблюдается в кислых электролитах осаждения меди, олова; при никелировании в области высоких температур и плотностей тока.

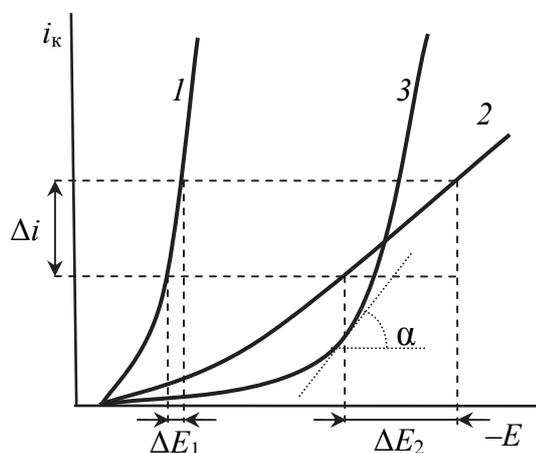


Рис. 4. Определение поляризуемости катода по поляризационным кривым:  
1, 2 – линейные участки;  
3 – нелинейный участок

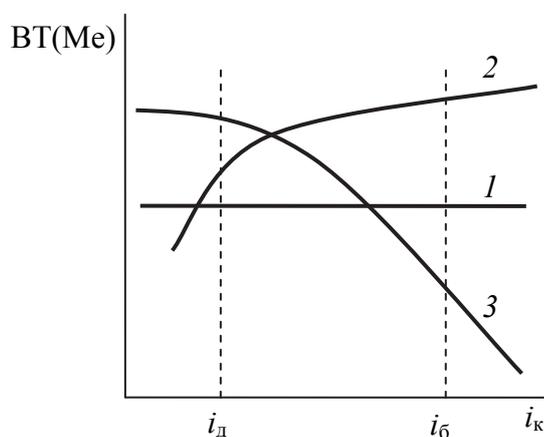


Рис. 5. Возможные зависимости  $BT(Me)$  от катодной плотности тока, для которых:  
1 –  $PC_T = PC_{Me}$ ; 2 –  $PC_T > PC_{Me}$ ;  
3 –  $PC_T < PC_{Me}$

Если при повышении плотности тока выход по току возрастает (кривая 2 на рис. 5), распределение металла будет менее равномерным, чем распределение тока. Типичные примеры – никелирование, хромирование из стандартных электролитов.

Если повышение плотности тока сопровождается снижением выхода по току металла (кривая 3 на рис. 5), осадок будет более равномерным по толщине. Такая зависимость характерна для комплексных щелочных электролитов осаждения цинка, олова, группы цианистых и пиррофосфатных электролитов.

Для оценки способности электролита давать равномерные по толщине осадки введено понятие *рассеивающей способности электролита по металлу* ( $PC_{Me}$ ).  $PC_{Me}$  – способность электролита улучшать распределение металла по катодной поверхности по сравнению с распределением, соответствующим первичному распределению тока.

Безразмерный показатель рассеивающей способности рассчитывается как степень уменьшения исходной (первичной) неравномерности распределения тока или металла по поверхности катода.

В ячейках *Херинга – Блюма* (рис. 6, а) и *Фильда* (рис. 6, б) первичная неравноступность катодной поверхности обусловлена разными межэлектродными расстояниями  $l_6$  и  $l_d$ . На ближнем участке плотность тока будет выше, чем на дальнем, так как электрическое сопротивление слоя электролита здесь меньше.

Вторичное (действительное) распределение тока определяют по показаниям амперметров в цепи ближнего и дальнего участков катода; распределение металла устанавливают по привесу масс катодных участков в ходе электролиза.

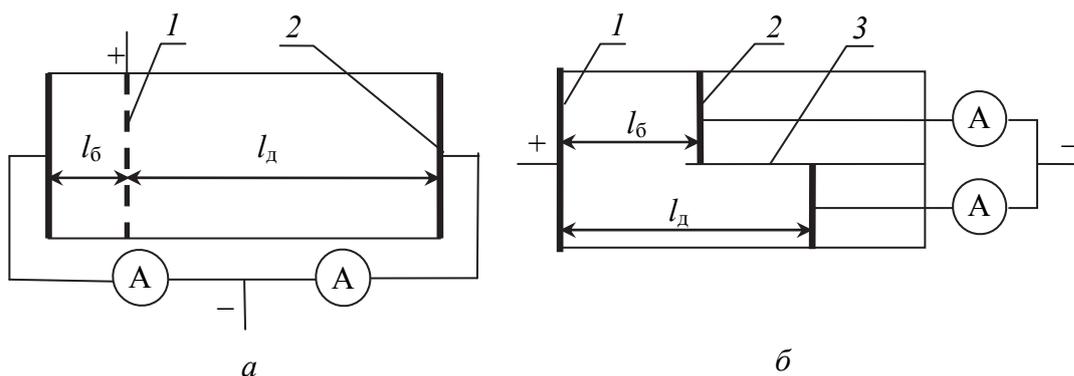


Рис. 6. Ячейки для определения рассеивающей способности электролитов:  
а – Херинга – Блюма; б – Фильда:

1 – анод; 2 – катод; 3 – токонепроницаемая перегородка

Рассеивающую способность по току рассчитывают по следующей формуле:

$$PC_{\tau} = \frac{K - M}{K + M - 2} 100\%, \quad (53)$$

где  $K$  – константа ячейки или показатель первичного распределения тока, вычисляемый по формуле

$$K = \frac{l_d}{l_6}; \quad (54)$$

$M$  – показатель вторичного распределения тока, определяемый с помощью следующего выражения:

$$M = \frac{i_{\text{б}}}{i_{\text{д}}}. \quad (55)$$

Для расчета  $PC_{\text{Me}}$  величина  $M$  – показатель распределения металла, равный отношению привеса масс ближнего и дальнего участков катода ( $\Delta m_{\text{б}} / \Delta m_{\text{д}}$ ).

Если рассеивающей способности электролита недостаточно для обеспечения необходимого распределения металла по поверхности изделия, следует оптимизировать первичное распределение, применяя защитные токонепроводящие экраны, дополнительные катоды или аноды сложной формы, повторяющей конфигурацию обрабатываемой поверхности.

---

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

## 2.1. Меднение

В технологии изготовления печатных форм процесс электроосаждения меди используется:

- 1) при изготовлении формных цилиндров машин глубокой печати, клише тампонной печати, растрированных валиков красочного аппарата флексографии;
- 2) гальванопластическом изготовлении копий гравюр глубокой печати, штампов для тиснения на переплетах, клише металлографии;
- 3) изготовлении листовой меди для биметаллических офсетных печатных форм;
- 4) формировании основы печатающих элементов офсетных биметаллических форм на стальных или алюминиевых пластинах.

Медь хорошо поддается механической гравировке и химическому травлению. Микротвердость медных покрытий варьируется в широких пределах в зависимости от условий осаждения ( $HV = (0,5-3,0) \cdot 10^3$  МПа), однако в большинстве случаев для повышения тиражестойкости изделий необходимо дополнительное никелирование или хромирование. Медные покрытия хорошо удерживают красители и хорошо гидрофобизируются.

Меднение производят из простых (сульфатных, борфтористоводородных, кремнийфторидных) и комплексных (цианидных, пирофосфатных и др.) электролитов.

**Простые электролиты** – электролиты на основе простых солей меди – просты по составу, устойчивы в работе и позволяют применять высокие плотности тока при сохранении выхода меди по току ~100%. К недостаткам этих электролитов относятся сравнительно крупнокристаллическая структура осадков меди и невысокая РС, что обусловлено незначительной катодной поляризацией. Кроме

того, вследствие электроположительного потенциала меди в простых электролитах их не удастся использовать при меднении стали и других электроотрицательных металлов по причине контактного вытеснения ими меди из раствора.

Простые электролиты в принципе могут состоять из двух компонентов: соли меди и соответствующей кислоты (например,  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Кислота необходима для предотвращения гидролиза ионов одновалентной меди, образующихся в результате неполного катодного восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , способствует их окислению до  $\text{Cu}^{2+}$  кислородом воздуха, повышает электропроводность электролита. Кроме того, серная кислота, уменьшая активность ионов меди, повышает катодную поляризацию, что приводит к улучшению структуры медного покрытия и увеличению рассеивающей способности электролита. Несмотря на высокую концентрацию кислоты, медь осаждается с выходом по току, близким к 100%. Это объясняется тем, что в рабочем интервале плотностей тока потенциал катода остается заметно положительнее потенциала разряда ионов водорода.

Катодная поляризация в кислых электролитах меднения имеет диффузионную природу. Поэтому ее величина зависит от всех факторов, определяющих скорость диффузии ионов, и, в частности, от концентрации ионов меди в электролите. Поскольку растворимость борфторидной и кремнийфторидной солей меди значительно выше, чем сернокислой, первые два электролита позволяют применять значительно более высокие плотности тока, чем сернокислые (8–15 А/дм<sup>2</sup> по сравнению с 1–3 А/дм<sup>2</sup>). Однако высокая стоимость и агрессивность борфторидных и кремнийфторидных электролитов ограничивают их широкое использование в промышленности.

Введение в кислые электролиты некоторых органических веществ позволяет получать блестящие медные покрытия непосредственно из ванны, без их последующей полировки. Органические добавки такого типа, как правило, повышают твердость медных слоев.

В **комплексных** (цианистых, пирофосфатных, этилендиаминовых) **электролитах** вследствие слабой диссоциации комплексных анионов активность простых катионов меди весьма мала (константы нестойкости цианистых и пирофосфатных комплексов меди составляют соответственно  $10^{-24}$  и  $10^{-9}$ ). Поэтому равновесный потенциал меди смещен в отрицательном направлении, и при меднении в комплексных электролитах электроотрицательных металлов реакции контактного обмена не происходит.

Значительная катодная поляризация, характерная для комплексных электролитов меднения, а также снижение выхода меди по току при повышении плотности тока – причина образования чрезвычайно мелкокристаллической структуры медных осадков и высокой РС комплексных электролитов.

К недостаткам комплексных электролитов относятся сложность состава, необходимость использования дефицитных солей, а также сравнительно невысокие рабочие плотности тока. Последнее обусловлено тем, что в комплексных электролитах разряд ионов меди, происходящий при отрицательных значениях потенциала, сопровождается побочной реакцией восстановления ионов водорода. С увеличением катодной плотности тока доля тока, приходящаяся на побочную реакцию, возрастает и выход меди по току снижается.

В состав комплексных электролитов входят: комплексная соль меди, соль, обеспечивающая избыток свободного лиганда, различные добавки, увеличивающие электропроводность и буферные свойства электролита, а также добавки, облегчающие растворение анодов. Для нанесения медных покрытий на сталь должны использоваться комплексные электролиты с повышенным содержанием лиганда, малой концентрацией меди.

Таким образом, при необходимости получения медных осадков большой толщины на поверхностях несложной конфигурации, изготовленных из электроположительных металлов, более эффективно использовать кислые электролиты. Для получения качественных мелкокристаллических медных покрытий на поверхностях электроотрицательных металлов или для обработки изделий сложной формы применяют комплексные электролиты.

## 2.2. Никелирование

В полиграфическом производстве электролитическое никелирование используется во многих технологических процессах изготовления печатных форм, например:

- никелирование поверхности форм, цилиндров, валиков всех способов печати для повышения их износостойкости. Для таких покрытий большое значение имеет твердость осадка никеля ( $HV = (2-7) \cdot 10^3$  МПа) и прочность его сцепления с основой;
- при изготовлении офсетных биметаллических печатных форм никелем покрывают пробельные элементы. В этом случае исполь-

зуют свойство никеля образовывать на его поверхности после обработки некоторыми реактивами нерастворимые в воде механически прочные пленки, которым характерна гидрофильность;

– для создания подслоя под медь на стальных формных цилиндрах глубокой печати и в биметаллических офсетных формах на стальных пластинах. Никелирование позволяет проводить дальнейшее наращивание рабочего медного слоя с высокой скоростью из кислых электролитов, защищая стальную поверхность от реакции контактного вытеснения. Никелевое покрытие должно быть беспористым и прочносцепленным с основой;

– при гальванопластическом изготовлении никелевых трафаретных сеток. Основные требования к осадку – низкие внутренние напряжения в сочетании с высокой износостойкостью поверхности.

Для никелирования применяют сульфатно-хлоридные, сульфатные, борфторидные, хлоридные электролиты на основе простых солей никеля. Катодная поляризация носит электрохимический характер. Это является следствием большой энергии сольватации катионов никеля и значительных затрат энергии на разрушение гидратной оболочки ионов никеля при их включении в кристаллическую решетку металла, а также склонности свежесаженого никеля к пассивации. Образующиеся на его поверхности адсорбционные пленки из чужеродных частиц затрудняют разряд ионов металла.

Высокая катодная поляризация обеспечивает плотную, мелкозернистую структуру осадка. В то же время поляризуемость катода в области рабочих плотностей тока ( $1-5 \text{ А/дм}^2$ ) мала (рис. 7) и рассеивающая способность по току электролитов никелирования невелика.

Поскольку никель имеет отрицательный стандартный потенциал и перенапряжение водорода на нем невелико, катодный процесс восстановления ионов никеля всегда сопровождается побочной реакцией восстановления ионов водорода.

Соотношение скоростей целевой и побочной реакций и, следовательно, выход никеля по току определяются кислотностью электролита. С уменьшением концентрации ионов водорода выход металла по току растет и несколько увеличивается скорость осаждения покрытия. Однако для скоростного осаждения никеля при высоких плотностях тока электролиты с низкой кислотностью не годятся, так как возрастает опасность резкого ухудшения качества покрытия из-за включения в него частиц гидроксидов, образующихся в прикатодном пространстве вследствие локального увеличения рН электролита по причине разряда ионов водорода.

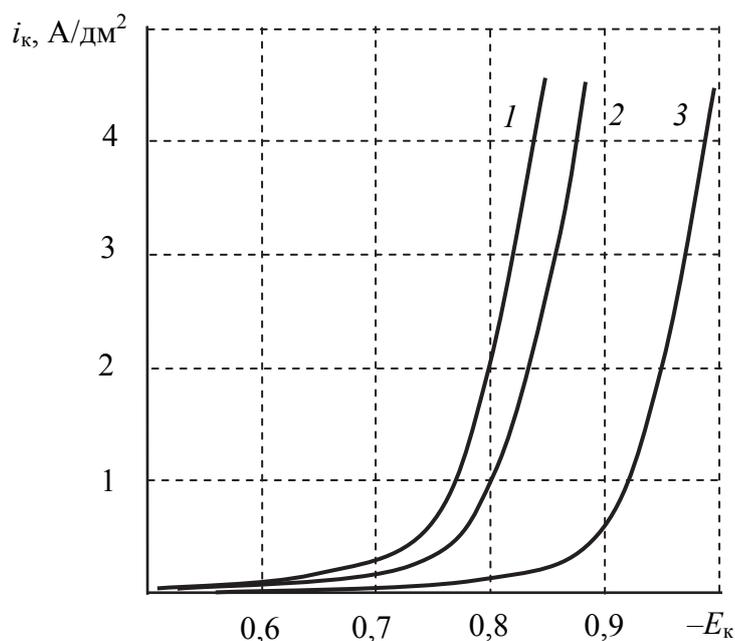


Рис. 7. Парциальные поляризационные кривые выделения никеля (электролит № 1 из табл. 2 на с. 51) при температуре электролита, °С:  
1 – 65; 2 – 50; 3 – 25

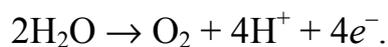
Поэтому в слабокислых электролитах ( $pH = 5,5$ ) допустимая плотность тока не превышает  $1,0-1,5 A/dm^2$ , тогда как в сильнокислых электролитах ( $pH = 1,5-2,0$ ), где образование гидроксидов затруднено, осадки хорошего качества получаются даже при  $i = 1-10 A/dm^2$ .

При нагревании электролита разряд ионов никеля облегчается в большей степени, чем разряд ионов водорода, что связано с усилением десорбционных процессов и активацией катодной поверхности. Это, а также интенсивное перемешивание электролита позволяют повысить рабочую плотность тока.

Для поддержания постоянства  $pH$  и предотвращения образования гидроксида никеля в электролит никелирования вводят добавки, сообщающие ему буферные свойства, например борную кислоту или фторид натрия вместе с борной кислотой. Более эффективными буферными добавками являются янтарная кислота и ацетат никеля.

Для увеличения электропроводности электролитов никелирования и повышения  $PC_T$  вводят соли щелочных металлов.

Анодное растворение никеля сопровождается значительной поляризацией, приводящей при повышенных анодных плотностях тока к полной пассивации никелевых анодов и выделению на них кислорода по реакции:



Пассивацию анодов можно устранить, увеличив кислотность электролита. Однако это вызывает снижение катодного выхода по току никеля. Поэтому обычно для активирования анодов в электролит вводят хлорид-ион в виде хлорида никеля или хлорида натрия. В то же время хлориды оказывают активирующее действие на катодный процесс. Поляризация снижается, и это неблагоприятно сказывается на структуре осадка и равномерности его распределения по поверхности катода.

В присутствии специальных органических добавок в электролитах никелирования можно получать блестящие никелевые осадки.

Электролиты никелирования очень чувствительны к механическим загрязнениям, примесям таких металлов, как медь, цинк, железо, свинец, вредное влияние которых сказывается уже при малом (до  $0,05 \text{ г/дм}^3$ ) содержании их в растворе – образуются губчатые осадки, черные пятна и полосы на поверхности покрытия.

Выделяющийся водород может длительное время в виде растущего пузырька оставаться на поверхности покрытия, экранируя поверхность. В результате под пузырьком остается углубление – питтинг поверхности. То же происходит при налипании частиц механических загрязнений на катодную поверхность. Для устранения питтинга к электролиту добавляют поверхностно-активные вещества типа смачивателей (лаурилсульфат натрия и т. п.).

Никелевые покрытия, полученные из сернокислых электролитов, отличаются высокими внутренними напряжениями растяжения (до 300 МПа). Поэтому при изготовлении трафаретных сеток, когда металл осаждают на тонкую пленку проводящего слоя и наращивают покрытие большой толщины, целесообразно использовать сульфаминовые электролиты никелирования, позволяющие снизить напряженность никелевых покрытий до 30–35 МПа. В состав таких электролитов входят никелевая соль сульфаминовой кислоты  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ , борная кислота, хлориды натрия или никеля и ПАВ (сахарин). Напряженность никелевых покрытий снижается при увеличении концентрации ПАВ, нагревании электролита и уменьшении катодной плотности тока.

Процесс никелирования цинковых клише и цилиндров глубокой печати осложнен реакцией контактного вытеснения, происходящей вследствие значительной разницы в величинах стандартных потенциалов цинка и никеля. При погружении клише в электролит никелирования обычного состава цинк растворяется, а на поверхности образуется порошкообразный слой никеля, отрицательно влияющий

на качество печатной формы (прочность сцепления осадка никеля и основы).

Для затруднения контактного вытеснения пользуются разбавленными по ионам никеля электролитами, в которые дополнительно вводят лимонную кислоту, связывающую ионы никеля в комплексы, а также сульфаты щелочных металлов. Такие изменения позволяют значительно сместить потенциал разряда никеля в сторону электроотрицательных значений. Кроме того, обработку цинка ведут без нагревания при максимально возможных плотностях тока.

### 2.3. Цинкование

Электрохимическое осаждение цинка с последующим хромированием находит применение при изготовлении цилиндров глубокой печати прямым лазерным гравированием. Это обусловлено низкой теплопроводностью цинка в сравнении с традиционно применяющейся медью и, соответственно, меньшей мощностью лазера, необходимого для создания печатающих ячеек на формной поверхности.

Для цинкования разработаны и применяются кислые (сульфатные, фторборатные), слабокислые (аммонийно-хлоридные) и щелочные (цианидные, цинкатные, пирофосфатные) электролиты.

Из *кислых электролитов* ( $\text{pH} = 3,5\text{--}4,5$ ) цинк выделяется на катоде в результате разряда простых гидратированных ионов, при этом параллельно идет реакция выделения водорода. В электролитах без добавок процесс осаждения цинка протекает при низкой катодной поляризации, но благодаря высокому перенапряжению выделения водорода выход цинка по току близок к единице. При этом образуются крупнокристаллические осадки.

Электролиты этой группы имеют низкую рассеивающую способность и пригодны для высокоскоростного нанесения покрытия на поверхности простой конфигурации. Для регулирования рассеивающей способности и микроструктуры получаемых осадков в электролиты вводят органические добавки, например декстрин, или специальные фирменные блескообразующие композиции. Повысить рассеивающую способность удастся также за счет увеличения электропроводности электролитов. Для этого в электролиты добавляют сульфаты или хлориды щелочных металлов.

Снижение  $\text{pH}$  электролита уменьшает катодный выход по току из-за увеличения скорости выделения водорода. Высокое значение

pH может привести к подщелачиванию прикатодного слоя и выпадению у катода гидроксида цинка, который, включаясь в катодный осадок, ухудшает качество покрытия. Для предотвращения местного подщелачивания в электролит вводят буферные добавки, например сульфат алюминия.

Кислые электролиты чувствительны к примесям ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.), которые могут восстанавливаться на катоде. Разряд катионов на предельном токе приводит к формированию на катоде губчатых осадков. Фторборатные электролиты обладают большей рассеивающей способностью и высокой буферной емкостью по сравнению с сульфатными электролитами. Поэтому их можно применять для нанесения покрытия на более сложные изделия.

**Слабокислые электролиты цинкования** содержат хлорид или сульфат цинка и хлориды аммония, натрия или калия, сульфат аммония, а также специальные блескообразующие добавки или их композиции. Катодная поляризация в этом электролите выражена резче, чем в кислых электролитах. В присутствии добавок формируются блестящие, мелкокристаллические осадки, лучшего качества, чем из кислых электролитов. Рассеивающая способность этих электролитов также значительно выше, чем кислых. Оптимальное значение кислотности pH = 5–6. Недостаток слабокислых электролитов – их высокая коррозионная активность по отношению к технологическому оборудованию из-за большого содержания хлоридов. Другой недостаток этих электролитов состоит в том, что они содержат ионы аммония, которые в значительной степени затрудняют очистку сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов, образуя с ними растворимые комплексы. Поэтому разработка слабокислых электролитов цинкования без ионов аммония с пониженным содержанием хлоридов является важным направлением их совершенствования.

**Щелочные комплексные электролиты** содержат комплексный ион цинка ( $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$  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 ( $10^{-5}$ – $10^{-24}$ ). Поэтому разряд цинка происходит из комплексного аниона, в результате чего процесс протекает со значительной катодной поляризацией, которая обеспечивает получение мелкокристаллических осадков на катоде.

Наибольшей прочностью, а следовательно, и поляризацией при осаждении покрытия обладает цианидный комплекс цинка. Вследствие

высокой электропроводности и достаточно большой поляризуемости цианидные электролиты характеризуются хорошей рассеивающей способностью. При повышении плотности тока выход по току в этих электролитах падает, что приводит к увеличению равномерности осадков. В целом цианидные электролиты позволяют получать покрытия высокого качества на изделиях любой конфигурации.

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

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

При отсутствии специальных органических компонентов, обладающих поверхностно-активными свойствами, осаждение компактных цинковых покрытий из цинкатных электролитов невозможно. В настоящее время разработаны многочисленные блескообразующие композиции к цинкатным электролитам, позволяющие получать покрытия высокого качества.

С увеличением плотности тока выход по току в цинкатных электролитах снижается, что способствует более равномерному распределению металла по поверхности катода.

Цианидные электролиты заменяют также электролитами на основе пирофосфата калия или натрия, которые позволяют получать светлые компактные осадки цинка.

## 2.4. Анодное оксидирование алюминия

*Оксидированием* называется процесс искусственного образования оксидных пленок на поверхности металла.

В полиграфической промышленности этот процесс широко используется при изготовлении монометаллических офсетных форм на листовом алюминии, полиметаллических офсетных форм на алюминиевой основе, а также в картографическом производстве.

Алюминий принадлежит к числу электроотрицательных металлов; его стандартный потенциал  $E^\circ = -1,66$  В. Поэтому в активном состоянии он легко подвергается коррозии. Однако при взаимодействии с кислородом воздуха на нем образуется пленка оксидов толщиной 2–5 нм, которая снижает активность этого металла во многих нейтральных и слабокислых растворах, а также в атмосферных условиях. Для получения более толстых пленок, обладающих специальными свойствами, требуется дополнительная обработка.

К свойствам оксидных пленок, имеющих значение для процесса изготовления печатных форм офсетной печати, относят их твердость, сопротивление механическому износу, микропористость и адсорбционную способность. Последние, например, необходимы для создания на форме устойчивых пробельных и печатающих элементов изображения. Адсорбционные свойства и твердость пленки зависят от ее пористости: с увеличением последней адсорбционная способность оксидного слоя возрастает, а твердость снижается. Износоустойчивость увеличивается с толщиной оксидного слоя.

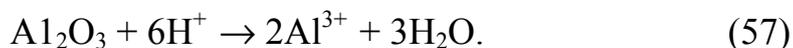
Искусственное наращивание оксидных слоев на поверхности алюминия производится путем электрохимической обработки его на аноде (процесс анодирования).

Рассмотрим механизм анодного оксидирования алюминия в электролитах, способных растворять оксид алюминия.

Реакция окисления может быть выражена следующим уравнением:



При протекании электрического тока на границе металл – раствор образуется тонкая беспористая плотная пленка барьерного типа, толщина которой (0,01–0,10 мкм) остается приблизительно постоянной в течение электролиза, так как внешняя его поверхность подвергается растворяющему воздействию электролита по химической реакции:



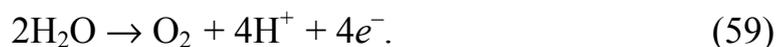
Электролит, взаимодействуя с оксидом, вытравливает определенные участки и формирует пористый объемный слой покрытия. Рост оксидной пленки происходит не в сторону электролита, а на границе раздела металл –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на дне пор покрытия вследствие непрерывного превращения в оксид все более глубоких слоев алюминия.

Поскольку образование оксида представляет собой электрохимическую реакцию, то с точки зрения расхода электричества

реакции (56) и (57) можно рассматривать как реакцию анодного растворения алюминия:



Таким образом, на аноде протекают параллельно реакции (56) и (58), которым сопутствует также реакция выделения кислорода:



Каждый из трех процессов характеризуется своим выходом по току.

С ростом концентрации кислоты и при повышении температуры увеличивается скорость растворения оксида, уменьшается толщина пленки, образующейся за определенное время электролиза, и повышается ее пористость. Поэтому наращивание толстых пленок в растворе серной кислоты проводят при низкой температуре (около  $0^{\circ}\text{C}$ ) или в комбинированных электролитах, менее агрессивно действующих на пленку.

Скорость образования оксида должна возрастать пропорционально плотности тока. Однако с повышением плотности тока вследствие выделения джоулевой теплоты при прохождении тока через слой оксида с малой электропроводностью температура в зоне реакции увеличивается. Это приводит к повышению скорости растворения оксида и, следовательно, к появлению максимума на зависимости  $\delta = f(i_a)$  (рис. 8, а).

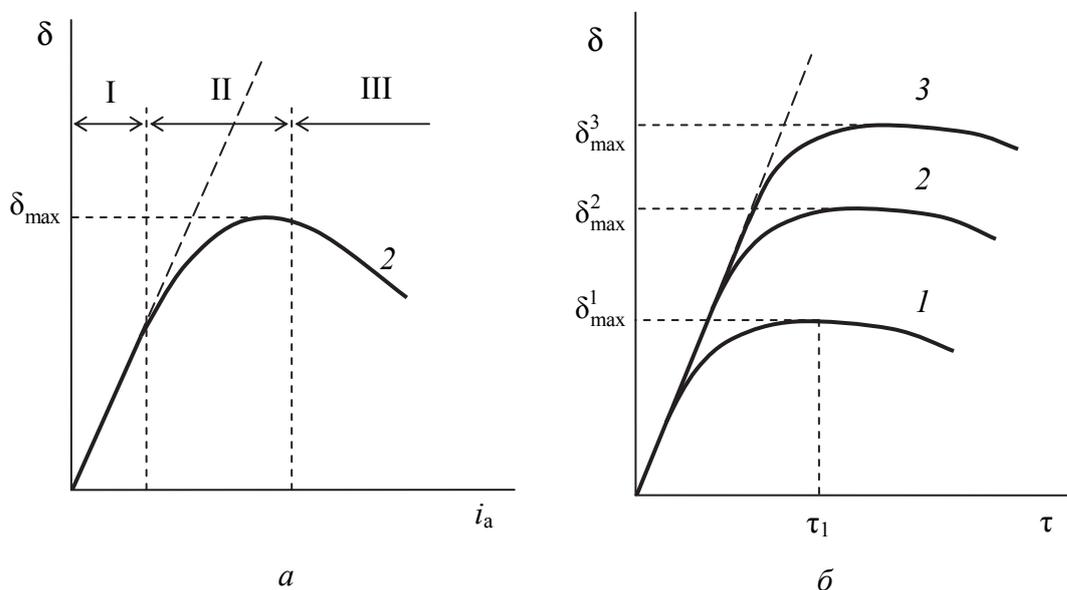


Рис. 8. Зависимость толщины анодно-оксидной пленки на алюминии от плотности тока анодирования (а) и длительности процесса при различных условиях электролиза (б). Электролит – 15%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
1 –  $20^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $10^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $10^{\circ}\text{C}$ , перемешивание электролита

Увеличение длительности анодирования также не дает пропорционального прироста толщины пленки. Во-первых, увеличение толщины оксида повышает его электрическое сопротивление и усиливает местный разогрев электролита. Во-вторых, при естественном травлении внешних слоев оксида увеличивается истинная площадь контакта раствора кислоты с поверхностью, что также со временем повышает скорость травления. В определенный момент времени  $\tau_1$  скорость образования оксида и скорость его растворения уравниваются, и достигается максимальная возможная для данных условий электролиза толщина пленки  $\delta_{\max}$  (рис. 8, б). Эта толщина зависит от температуры и интенсивности перемешивания электролита, т. е. интенсивности отвода тепла, выделяющегося на пленке, от электродной поверхности.

Таблица 1

**Взаимосвязь свойств оксидных пленок и условий получения**

Изменение условий анодной обработки	Толщина пленки	Твердость	Пористость	Адсорбционная способность
Повышение температуры электролита	Снижается	Уменьшается	Увеличивается	Повышается
Увеличение концентрации электролита	Уменьшается	Снижается	Повышается	Увеличивается
Рост плотности тока (с охлаждением образца)	Увеличивается	Увеличивается	Уменьшается	Снижается
Уменьшение продолжительности процесса	Уменьшается	Повышается	Снижается	Уменьшается
Переменный ток	Снижается	Уменьшается	Увеличивается	Повышается

Данные по зависимости свойств пленок, получаемых анодным оксидированием алюминия в серной кислоте с концентрацией 15–20 мас. %, от условий получения сведены в табл. 1.

---

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ЗАДАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Учебным планом специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств» по дисциплине «Прикладная электрохимия» предусмотрены лекции, практические и лабораторные занятия. В то же время основным видом учебных занятий студентов заочной формы обучения является самостоятельная работа над учебным материалом.

В ходе установочной сессии на лекциях студенты знакомятся с программой дисциплины, перечнем необходимой литературы, основными изучаемыми вопросами. Поскольку некоторые разделы прикладного характера требуют овладения навыками базовых технологических расчетов, решение типовых задач подробно рассматривается на практических занятиях также во время установочной сессии. Для закрепления полученных знаний студенты должны самостоятельно выполнить несколько (5–8) задач из приведенных ниже контрольных заданий. По желанию преподавателя, ведущего практические занятия, задания могут быть выданы индивидуально или по вариантам.

Аккуратно оформленные в отдельной тетради решения задач предоставляются затем студентами во время лабораторно-экзаменационной сессии преподавателю, ведущему лабораторные занятия. Анализ предложенных решений в дальнейшем послужит основой для защиты выполненных лабораторных работ.

Кроме того, в ходе установочной сессии должны быть сформированы рабочие группы по 2–3 человека для последующего выполнения лабораторных работ. Каждой группе выдаются конкретные задания из приведенного ниже перечня заданий к лабораторным работам. При самостоятельной подготовке к лабораторным занятиям каждый студент оформляет вводную часть отчетов (название, цель работы, задание, схема лабораторной установки, ход работы), остав-

ляя свободное место для последующей записи экспериментальных результатов, графических зависимостей, выводов. Следует также провести предварительные расчеты тех параметров, которые являются исходными для выполнения эксперимента (токовые нагрузки, продолжительность электролиза).

В ходе лабораторно-экзаменационной сессии студенты посещают лекции и лабораторные занятия. На лекциях рассматриваются наиболее значимые с практической точки зрения технологические разделы дисциплины.

На лабораторных занятиях программой дисциплины «Прикладная электрохимия» предусмотрено выполнение двух лабораторных работ. Сведения о порядке их выполнения содержатся в лабораторном практикуме по одноименной дисциплине [1].

Лабораторная работа № 1 «Равновесие в электрохимических системах и поляризационные явления» посвящена ознакомлению с теоретическими основами электролиза. Ход этой работы описан в лабораторной работе № 3 «Кинетические явления» вышеупомянутого практикума. Для лучшего понимания материала следует также уделить внимание описанию лабораторной работы № 1 «Равновесие в электрохимических системах».

Лабораторная работа № 2 «Электролиз. Законы Фарадея» позволяет не только количественно оценить результаты электролиза, но и ознакомиться с некоторыми технологическими особенностями процессов, имеющих важное практическое значение. Выполняется она по описанию лабораторной работы № 2 в практикуме. Поскольку каждое задание к этой работе относится к той или иной технологии обработки поверхности, при анализе результатов следует активно пользоваться материалами соответствующих прикладных разделов дисциплины.

После выполнения лабораторной работы студенты заканчивают оформление отчета в соответствии с требованиями, приведенными в лабораторном практикуме [1, с. 8].

Оформленный отчет предоставляется преподавателю для проверки. Защита отчета включает обсуждение обоснованности выводов, проверку глубины проработки теоретического материала и сформированности навыков выполнения базовых расчетов, относящихся к выполненной работе.

К сдаче экзамена допускаются студенты, имеющие рабочий журнал по лабораторному практикуму, подписанный преподавателем, который проводил лабораторные занятия.

**Задания к лабораторной работе № 1**  
**Равновесие в электрохимических системах**  
**и поляризационные явления**

1. Получите *катодные* поляризационные кривые для процесса осаждения меди из электролитов меднения различной природы.

Электролиты: № 3 (простой) и 4 (комплексный) из табл. 2 (см. на с. 51).

Материал катодных образцов – медь.

2. Получите *анодные* поляризационные кривые процесса растворения никеля в кислых электролитах разного состава.

Электролиты:

а) 0,1 М НСl;

б) 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Анодный материал – никелевая фольга, вспомогательные катодные образцы – медь.

3. Получите *катодные* поляризационные кривые процесса осаждения никеля из сульфатно-хлоридного электролита никелирования с блескообразующими добавками (электролит № 2 из табл. 2):

а) при комнатной температуре электролита;

б) при температуре электролита 50–60°С.

Материал катодных образцов – медь.

4. Получите *катодные* поляризационные кривые для процесса осаждения меди из сернокислого электролита меднения (электролит № 3 из табл. 2):

а) без перемешивания электролита;

б) с перемешиванием электролита на магнитной мешалке.

Материал катодных образцов – медь.

5. Получите *катодные* поляризационные кривые процесса осаждения меди из сернокислых электролитов меднения с разной концентрацией серной кислоты. В работе следует использовать электролиты следующего состава:

а) CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – 80 г/дм<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 20 г/дм;

б) CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – 80 г/дм<sup>3</sup>.

Анодный материал и материал катодных образцов – медь.

6. Изучите влияние вида катодного материала на ход поляризационных кривых, характеризующих процесс выделения газообразного водорода.

Материал катодов – свинец и никель, вспомогательный электрод – свинец, электролит – 0,1 н. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

7. Изучите влияние вида анодного материала на ход поляризационных кривых, характеризующих процесс выделения газообразного кислорода в щелочной среде.

Материал анодов – графит и никель, вспомогательный электрод – медь, электролит – 1 н. NaOH.

8. Получите *катодные* поляризационные кривые для процесса осаждения олова из электролитов различного состава.

Электролиты: № 6 и 7 из табл. 2.

Материал катодных образцов – медь.

9. Получите *катодные* поляризационные кривые процесса осаждения цинка из сульфатного электролита цинкования (электролит № 5 из табл. 2):

а) при комнатной температуре электролита;

б) при температуре электролита 50–60°C.

Материал катодных образцов – медь.

### **Задания к лабораторной работе № 2** **Электролиз. Законы Фарадея**

1. Сравните качество никелевых покрытий и выходы по току никеля для процессов электролиза с разной температурой электролита.

Толщина покрытия – 9 мкм,  $i_k$  – 3 А/дм<sup>2</sup>, материал катода – медь. Электролит – сульфатно-хлоридный с блескообразующими добавками (№ 2 из табл. 2).

Температура:

а) 18°C;

б) 55°C.

2. Сравните качество никелевых покрытий и выходы по току никеля для процессов с электролитами разного состава.

Толщина покрытия – 6 мкм,  $i_k$  – 2 А/дм<sup>2</sup>, температура – 50–55°C, материал катода – углеродистая сталь.

Электролиты:

а) сульфатно-хлоридный с блескообразующими добавками (№ 2 из табл. 2);

б) сульфатно-хлоридный без добавок (№ 1 из табл. 2).

3. Сравните качество медного покрытия и выходы по току осаждения меди для процессов, происходящих:

а) при интенсивном перемешивании электролита магнитной мешалкой во время осаждения покрытия;

б) без перемешивания.

Электролит – сернокислый электролит меднения с блескообразующими добавками (№ 3 из табл. 2), температура – комнатная,  $i_k - 7 \text{ А/дм}^2$ , толщина осаждаемого покрытия – 9 мкм, материал катода – медь.

4. Сравните адсорбционную способность оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и выходы по току реакции ее образования для процессов анодирования алюминия разной продолжительности.

Электролит –  $180 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , температура – комнатная,  $i_a - 2 \text{ А/дм}^2$ , материал катода – свинец.

Продолжительность электролиза:

- а) 5 мин;
- б) 20 мин.

После электролиза каждый алюминиевый образец разрезают на *2 одинаковые части*.

*Одна часть* – для проверки адсорбционной способности оксидной пленки методом окрашивания по реакции двойного обмена.

Метод состоит в следующем: выбранную часть полученного при оксидировании образца окунают сначала в раствор  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (1 мин), затем в воду, после чего в раствор  $\text{FeCl}_3$  (1 мин), затем снова в воду. Растворы солей реагируют между собой в порах оксида, образуя ярко-голубое нерастворимое соединение. Чем выше толщина и пористость оксидной пленки, тем ярче окраска, т. е. выше адсорбционная способность пленки.

*Вторая часть* – для определения выхода по току оксида.

Эту часть образца нужно взвесить, затем выдержать в растворе «для снятия оксидной пленки» при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, промыть водой, высушить и снова взвесить. Изменение массы образца – масса фактически образовавшегося на поверхности оксида, которую нужно будет подставлять в формулу расчета выхода по току.

5. Сравните качество никелевого покрытия и выходы по току осаждения никеля для процессов, характеризующихся разной плотностью тока осаждения покрытия  $i_k$ :

- а)  $1,5 \text{ А/дм}^2$ ;
- б)  $6,0 \text{ А/дм}^2$ .

Электролит – сульфатно-хлоридный электролит никелирования с блескообразующими добавками (№ 2 из табл. 2), температура –  $50-55^\circ\text{C}$ , толщина осаждаемого покрытия – 6 мкм, материал катода – медь.

6. Сравните адсорбционную способность оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и выходы по току реакции ее образования для процессов анодирования алюминия с разной анодной плотностью тока:

а) 1 А/дм<sup>2</sup> (продолжительность электролиза – 20 мин);

б) 4 А/дм<sup>2</sup> (продолжительность электролиза – 5 мин).

Электролит – серная кислота, 180 г/дм<sup>3</sup>; температура – комнатная, материал катода – свинец.

Проверка адсорбционной способности и получение данных для расчета выхода по току выполняются так же, как и в задании № 4 к данной лабораторной работе (см. выше).

7. Сравните качество никелевых покрытий и выходы по току никеля для процессов с электролитами, отличающимися величиной рН.

Толщина покрытия – 8 мкм,  $i_k$  – 2 А/дм<sup>2</sup>, температура – 55°С, материал катода – углеродистая сталь.

Электролиты – сульфатно-хлоридный с блескообразующими добавками (№ 2 из табл. 2) и такой же электролит, но с рН = 1–2.

Таблица 2

Состав электролитов и условия осаждения металлопокрытий

Показатель	Номер электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация:							
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	250	250	–	–	–	–	–
NiCl <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O	40	40	–	–	–	–	–
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	30	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	10	10	–	–	80	–	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	50–100	–	–	100	100
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	–	–	50–250	80–90	–	–	–
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	–	–	–	20–30	–	–	–
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	–	–	–	350–380	–	–	–
SnSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	54	54
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	250	–	–
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	50	–	–
2-бутиндиол-1,4	–	0,4	–	–	–	–	–
сахарин	–	1,0	–	–	–	–	–
фталимид	–	0,1	–	–	–	–	–
БЭСМ	–	–	2–3	–	–	–	–
ОС-20	–	–	–	1–2	–	2–5	–
декстрин	–	–	–	–	8–10	–	–
рН	4–5	4–5	1–2	1–2	3,0–4,4	1–2	1–2
$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	1–5	0,5–5,0	1–2	0,5–5,0	1–5	2–3	2–3
$T$ , °С	18–70	18–70	18–25	18–25	18–25	18–25	18–25
Анодный материал	Ni	Ni	Cu	Cu	Zn	Sn	Sn

8. Сравните адсорбционную способность оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и выходы по току реакции ее образования для процессов анодирования алюминия с разной температурой электролита:

а) 15–20°C;

б) 30–35°C.

Электролит – серная кислота, 180 г/дм<sup>3</sup>; продолжительность электролиза – 20 мин, материал катода – свинец.

Проверка адсорбционной способности и получение данных для расчета выхода по току выполняются так же, как и в задании № 4 к данной лабораторной работе (см. выше).

9. Сравните качество цинковых покрытий и выходы по току цинка для процессов с электролитами, отличающимися величиной рН.

Толщина покрытия – 6 мкм,  $i_k$  – 1,5 А/дм<sup>2</sup>, температура – 15–25°C, материал катода – медь.

Электролиты – сульфатный (№ 2 из табл. 2 на с. 51) и такой же электролит, но с рН = 1–2.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Для предложенных окислительно-восстановительных переходов составьте электродные реакции, укажите окисленную и восстановленную формы, запишите выражения для расчета равновесного потенциала электродов, для которых эти реакции являются потенциалопределяющими:

- |  |   |
|--|---|
| а) $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$ ;      | з) $\text{Zn} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;            |
| б) $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ ;      | и) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ;                      |
| в) $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;    | к) $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{Cu}$ ;               |
| г) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ ; | л) $\text{Ag} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;             |
| д) $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ;         | м) $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2$ ;                             |
| е) $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$ ;        | н) $\text{Cu} \rightarrow [\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ ; |
| ж) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ ; | о) $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \rightarrow \text{Sn}$ .            |

Для pH-зависимых систем конечное выражение должно быть функцией pH.

2. Рассчитайте равновесные потенциалы хлорного, кислородного электродов (газовые электроды) в растворе NaCl с концентрацией 0,2 моль/л, если давление газообразных веществ 1 атм, pH = 10.

3. Запишите потенциалы водородного, кислородного электродов для кислой, нейтральной, щелочной среды. Выведите формулы зависимостей равновесных потенциалов этих электродов от pH среды.

4. Определите, в каком случае при погружении металлической пластины в раствор соли другого металла происходит контактное вытеснение:

- Al – CuSO<sub>4</sub>;
- Zn – AgNO<sub>3</sub>;
- Ni – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;
- Fe – ZnCl<sub>2</sub>;
- Zn – NiSO<sub>4</sub>.

Как устранить это явление?

5. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, представляющего собой медную пластину, погруженную в раствор:

- а)  $\text{CuSO}_4 - 16 \text{ г/дм}^3$ ;  
б)  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4] - 180 \text{ г/дм}^3$ ;  
в)  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4] - 180 \text{ г/дм}^3$  и  $\text{KCN} - 65 \text{ г/дм}^3$ .  $K_n = 5 \cdot 10^{-31}$ .

6. Как изменится потенциал металлического электрода  $\text{Ni} | [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , если к раствору комплексной соли с концентрацией  $162 \text{ г/дм}^3$  добавить избыток лиганда  $\text{NH}_3$  до концентрации  $25 \text{ г/дм}^3$ ? Константа нестойкости комплекса равна  $1,9 \cdot 10^{-9}$ .

7. Рассчитайте равновесный потенциал цинкового электрода в пирофосфатном электролите цинкования, если концентрация комплексной соли  $\text{K}_6[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$   $100 \text{ г/дм}^3$ , а избыток пирофосфата калия  $0,2 \text{ моль/дм}^3$ . Константа нестойкости комплекса составляет  $1,0 \cdot 10^{-11}$ .

8. Сравните эффективность применения комплексных электролитов осаждения меди: цианистого ( $0,2 \text{ моль/дм}^3 [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $K_n = 5 \cdot 10^{-31}$ ,  $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCN}$ ) и оксалатного ( $0,2 \text{ моль/дм}^3 [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $K_n = 3,2 \cdot 10^{-9}$ ,  $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) для устранения явления контактного вытеснения при меднении стали.

9. В каком порядке должны катодно восстанавливаться ионы, находящиеся в растворе с концентрацией  $1 \text{ М}$ :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ?

10. Укажите, в каком порядке должны катодно восстанавливаться ионы, находящиеся в растворе с концентрацией  $0,5 \text{ М}$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

11. Рассчитайте, будет ли катодное восстановление никеля сопровождаться выделением водорода, если в электролите содержится  $20 \text{ г/дм}^3 \text{ NiSO}_4$ ,  $\text{pH} = 3$ .

12. Определите, будет ли сопровождаться выделением водорода электроосаждение меди, если электролит имеет следующий состав:

- а)  $\text{CuSO}_4 - 16 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 1$ ;  
б)  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4] - 180 \text{ г/дм}^3$ ,  $K_n = 5 \cdot 10^{-31}$ ,  $\text{pH} = 12$ .

13. Рассчитайте, будет ли катодное восстановление никеля сопровождаться выделением водорода, если в электролите содержится  $250 \text{ г/дм}^3 \text{ NiCl}_2$ ,  $\text{pH} = 4$ .

14. В каком порядке должны катодно восстанавливаться ионы, находящиеся в растворе в следующих концентрациях:  $\text{Cu}^{2+} - 0,001 \text{ М}$ ,  $\text{Ni}^{2+} - 1 \text{ М}$ ,  $\text{H}^+ - 10^{-5} \text{ М}$ ?

15. Рассчитайте, будет ли катодное восстановление никеля сопровождаться выделением меди, если в электролите содержится  $20 \text{ г/дм}^3 \text{ NiSO}_4$ ,  $0,1 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

16. Определите, сравнивая потенциалы возможных реакций, будет ли сопровождаться выделением водорода при  $\text{pH} = 2$ :

- а) осаждение меди;  
б) осаждение олова из растворов простых солей этих металлов (степень окисления меди и олова +2).
17. Рассчитайте, будет ли катодное восстановление олова сопровождаться выделением водорода, если в электролите содержится  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ SnSO}_4$ ,  $\text{pH} = 1$ .
18. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{pH} = 1$ , анод:  
а) графит;  
б)  $\text{Zn}$ .
19. Составьте схему электролиза водного раствора, содержащего  $\text{CuCN}$  и  $\text{NaCN}$ , учитывая явления комплексообразования. Аноды – медные.
20. Составьте схему электролиза водного раствора, содержащего  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{NaOH}$ , учитывая явления комплексообразования. Аноды – цинковые, инертные.
21. Составьте схему электролиза водного раствора, содержащего  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , учитывая явления комплексообразования. Аноды – цинковые.
22. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 6$ , анод:  
а) нержавеющая сталь;  
б)  $\text{Ni}$ .
23. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 6$ , анод:  
а)  $\text{Pt}$ ;  
б)  $\text{Zn}$ ;  
в)  $\text{Cu}$ .
24. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1$ , анод:  
а) графит;  
б)  $\text{Cu}$ .
25. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем:  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4$ , анод:  
а)  $\text{Ni}$ ;  
б)  $\text{Cu}$ ;  
в)  $\text{Pt}$ .
26. Составьте схему электролиза водного раствора сульфата меди:  
а) с платиновыми электродами;  
б) медными электродами.

27. Составьте схему электролиза водного раствора  $K_2SO_4$ :

а) с графитовыми электродами;

б) медными электродами.

Запишите выражение для расчета равновесного потенциала анодных, катодных реакций.

28. Составьте схему электролиза водного раствора  $NaOH$  с платиновыми электродами.

29. Рассчитайте электрохимический эквивалент:

а) никеля, сульфата никеля для катодного осаждения никеля;

б) металлической меди при осаждении ее из сернокислого (на основе  $CuSO_4$ ) и цианистого (на основе  $K_3[Cu(CN)_4]$ ) электролитов меднения;

в) кислорода, воды для реакции анодного выделения кислорода в водных средах;

г) оксида алюминия, воды для реакции анодного окисления алюминия в кислых средах;

д) для газообразных веществ: водорода, кислорода, хлора при их образовании в ходе электрохимических реакций.

30. Какова степень окисления олова в электролите, если при его катодном восстановлении на электроде за 1 ч получено 9,963 г металлического олова? Электролиз вели при силе тока 5 А, выход по току олова составлял 90%.

31. Сколько времени понадобится для никелирования стальной основы формного цилиндра глубокой печати, если необходимая толщина слоя 3 мкм, катодная плотность тока осаждения покрытия 2 А/дм<sup>2</sup>, выход по току никеля 70%?

32. Электроосаждение хрома вели из электролита на основе  $Cr(VI)$  в течение 40 мин при катодной плотности тока 50 А/дм<sup>2</sup>. Определите среднюю толщину покрытия, если выход по току металла составлял 15%.

33. После 1 ч 40 мин катодного свинцевания оборота гальванокпии из борфтористоводородного электролита (на основе  $Pb(BF_4)_2$ ) при катодной плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> на изделии с площадью поверхности 1,2 дм<sup>2</sup> получено 14,7 г Pb. Найдите выход по току и среднюю толщину покрытия, скорость его осаждения (г/(ч · дм<sup>2</sup>), мкм/ч).

34. Рассчитайте, какой объем водорода выделится на поверхности площадью 1 м<sup>2</sup> при наращивании рабочего слоя цинка толщиной 90 мкм в ходе изготовления цилиндра глубокой печати для прямого лазерного гравирования, если плотность тока осаждения 0,7 А/дм<sup>2</sup>, а выход по току цинка 90%.

35. Нарращивание никелевой трафаретной сетки толщиной 100 мкм вели из электролита на основе Ni(II) при катодной плотности тока 12 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току металла составлял 91%. Определите длительность электролиза, скорость осаждения покрытия (г/ч, мкм/ч, г/(дм<sup>2</sup> · ч)), объем выделившегося водорода (обработке подвергалась поверхность площадью 0,6 м<sup>2</sup>).

36. Рассчитайте продолжительность электрохимического травления стального клише тампонной печати, если необходимая глубина травления 20 мкм, анодная плотность тока 6 А/дм<sup>2</sup>, выход по току в расчете на образование Fe<sup>2+</sup> 95%.

37. За 22,5 мин анодного травления стали при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> растворился слой толщиной 6 мкм. Вычислите выход по току процесса растворения, если образовывались ионы Fe<sup>2+</sup>.

38. При катодном осаждении олова из электролита на основе соединений Sn(IV) при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> за 40 мин было получено покрытие толщиной 5 мкм. Рассчитайте, какой объем водорода выделится за это время на катодной поверхности площадью 2 м<sup>2</sup>.

39. За 10 мин анодирования при анодной плотности тока 1,2 А/дм<sup>2</sup> получена оксидная пленка толщиной 2 мкм с пористостью 14%. Определите выход по току реакции образования оксида.

40. Электроосаждение защитного никелевого покрытия толщиной 12 мкм на стальную основу офсетного цилиндра вели из электролита на основе Ni(II) при катодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току металла составлял 97%. Рассчитайте длительность электролиза, скорость осаждения покрытия (г/ч, мкм/ч, г/(дм<sup>2</sup> · ч)), объем выделившегося водорода (обработке подвергалась поверхность площадью 1,8 м<sup>2</sup>).

41. Вычислите суммарное время электрохимических операций изготовления формного цилиндра глубокой печати методом тонкого слоя (без учета межоперационных разрывов) при следующей последовательности слоев: стальная основа – Ni 3 мкм – Cu 1,6 мм – Ni 25 мкм – Cu 80 мкм – Cr 7 мкм. Исходные данные для расчетов соответствуют стандартным или высокоскоростным электролитам осаждения перечисленных металлов.

42. Рассчитайте суммарное время электрохимических операций изготовления формного цилиндра глубокой печати методом тонкого слоя (без учета межоперационных разрывов) при следующей последовательности слоев: стальная основа – Ni 3 мкм – Cu 2 мм – Cu 60 мкм – Cr 5 мкм. Исходные данные для оценочных расчетов соответствуют стандартным или высокоскоростным электролитам осаждения перечисленных металлов и подбираются самостоятельно.

43. Определите суммарное время электрохимических операций изготовления формного цилиндра глубокой печати методом Балларда (без учета межоперационных разрывов) при следующей последовательности слоев: стальная основа – Ni 3 мкм – Cu 1,8 мм – оксидный разделительный слой – Cu 100 мкм – Cr 8 мкм. Исходные данные для расчетов соответствуют стандартным или высокоскоростным электролитам осаждения перечисленных металлов.

44. Рассчитайте суммарное время электрохимических операций изготовления формного цилиндра глубокой печати методом толсто-слоистого меднения (без учета межоперационных разрывов) при следующей последовательности слоев: стальная основа – Ni 1,5 мкм – Cu 1,8 мм – Cu 320 мкм – Cr 5 мкм. Исходные данные для оценочных расчетов соответствуют стандартным или высокоскоростным электролитам осаждения перечисленных металлов и подбираются самостоятельно.

45. Для катодного осаждения олова был выбран электролит на основе соединений Sn(II) с выходом по току олова 98%, эффективно работающий при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Вычислите толщину оловянного покрытия и объем водорода, полученных за 25 мин электролиза (площадь катодной поверхности 0,7 м<sup>2</sup>).

46. Рассчитайте скорость осаждения олова в следующих электролитах:

а) станнатном (на основе Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>]), где выход по току не высок и составляет 65% при катодной плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>;

б) сульфатном (на основе SnSO<sub>4</sub>), где выход по току 98%, а плотность тока осаждения 1 А/дм<sup>2</sup>.

47. Последовательно с лабораторным электролизером цинкования с хлоридно-аммиакатным электролитом включен медный кулонометр. За 20 мин процесса цинкуемый образец с рабочей поверхностью 1,4 дм<sup>2</sup> увеличился в массе на 1,82 г. За это же время на катоде кулонометра выделилось 2,15 г меди. Найдите выход по току цинка, среднюю толщину цинкового покрытия, катодную плотность тока его осаждения.

48. Последовательно с лабораторным электролизером никелирования включен щелочной газовый кулонометр. Определите выход по току никеля, если за время его осаждения на катоде электролизера выделилось 60 мл водорода, а на катоде кулонометра – 900 мл этого газа.

49. Последовательно с лабораторным электролизером никелирования включен щелочной газовый кулонометр. Рассчитайте выход

по току никеля, если за время его осаждения на катоде электролизера выделилось 80 мл водорода, а в газовом кулонометре получено 1,1 л газообразных веществ. Условия газовой выделенной в обоих электролизерах одинаковые.

50. Последовательно с лабораторным электролизером никелирования включен щелочной газовой кулонометр. Вычислите объем газов, выделившихся в кулонометре, если за все время электролиза получено 12 г Ni с выходом по току 75%.

51. Последовательно с лабораторным электролизером никелирования включен медный кулонометр. Определите привес массы катода кулонометра, если за все время электролиза получено 12 г Ni с выходом по току 75%.

52. В ходе анодного окисления меди на поверхности площадью  $0,1 \text{ м}^2$  выделилось 69 мл кислорода. Средняя толщина осажденного оксида составила 3,6 мкм при пористости 10%. Рассчитайте выходы по току каждого из анодных процессов, если анодная плотность тока  $1 \text{ А/дм}^2$ , продолжительность электролиза 20 мин.

53. В ходе анодного окисления алюминиевой пластины площадью  $1,22 \text{ дм}^2$  выделилось 10,5 мл кислорода (объем приведен к н. у.). Средняя толщина полученного оксидного покрытия 7 мкм, его пористость 12%. Плотность тока анодирования равна  $1,4 \text{ А/дм}^2$ , длительность – 25 мин. Найдите выходы по току оксида алюминия, газообразного кислорода, алюминия, перешедшего в раствор. Плотность беспористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет  $3,85 \text{ г/см}^3$ .

54. При анодном окислении медной пластины в щелочном растворе током 1,24 А за 20 мин процесса выделилось 5,2 мл газообразного кислорода (н. у.). В ходе окисления масса пластины увеличилась на 31,2 мг. Рассчитайте, какая доля тока затрачена на образование оксидной пленки  $\text{CuO}$ , анодное растворение меди, выделение кислорода.

55. При анодном окислении алюминия выход по току выделения кислорода составил 10%, образования оксидной пленки – 80%. Определите изменение массы анодируемой пластины, если привес массы катода медного кулонометра, включенного последовательно с электролизером анодирования, равен 10 г.

56. В ходе анодного окисления алюминия выделилось 180 мл кислорода (при н. у.). Привес массы образца составил 0,8 г. Сила тока анодирования равна 8 А, длительность – 1 ч. Рассчитайте, какая

доля тока затрачена на образование оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , анодное растворение алюминия, выделение кислорода.

57. Какова величина поляризации никелевого анода в 0,3 М NaOH ( $\text{pH} = 13$ ), если потенциал этого электрода под током 1,56 В (отн. с. в. э.)?

58. Найдите величину анодной поляризации платинового электрода в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , если потенциал электрода под током 1,42 В (отн. с. в. э.).

59. Рассчитайте величину анодной поляризации медного электрода в 1 М  $\text{CuSO}_4$ , если потенциал электрода под током 0,383 В (отн. с. в. э.).

60. Вычислите скорость осаждения (мкм/ч,  $\text{г}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$ ) оловянного покрытия при потенциале катода  $-0,5$  В (рис. 9). На рисунке приведена парциальная поляризационная кривая выделения олова. Электролит осаждения основан на соединении Sn(IV).

61. Какой величины достигает катодная поляризация при скорости осаждения никеля, равной  $4,5 \text{ г}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$ ? На рис. 10 приведена парциальная поляризационная кривая выделения никеля.

62. При какой катодной плотности тока скорость осаждения цинка составит 30 мкм/ч? Какова поляризация электрода при этой скорости осаждения (рис. 11)?

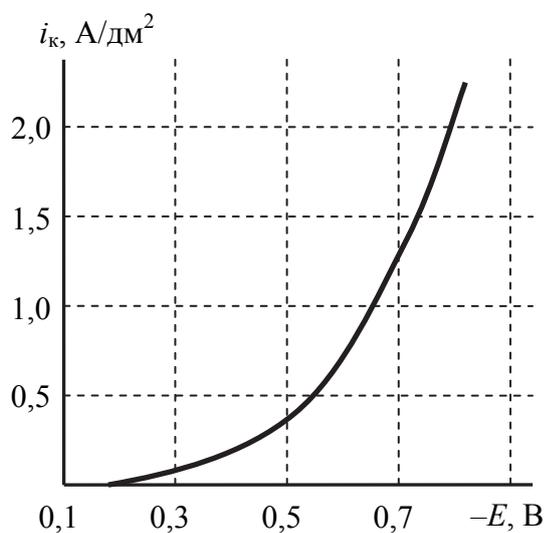


Рис. 9

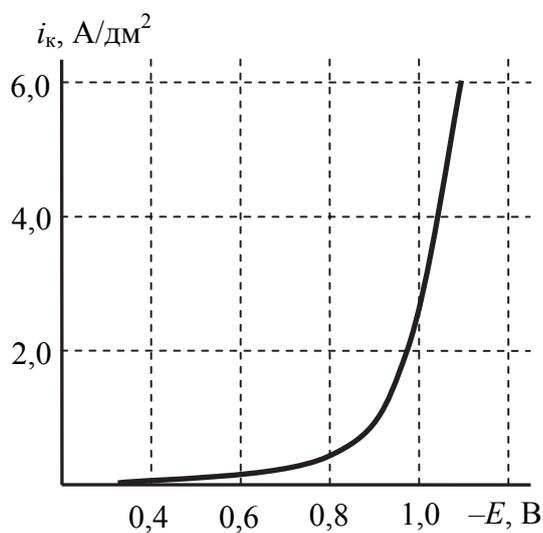


Рис. 10

63. Рассчитайте массу никеля, выделившегося на катоде при  $i_k = 3 \text{ А}/\text{дм}^2$  на поверхности площадью  $4 \text{ дм}^2$  за 40 мин электролиза. Известно расположение суммарной кривой 1 и парциальной поляризационной кривой выделения водорода 2 (рис. 12).

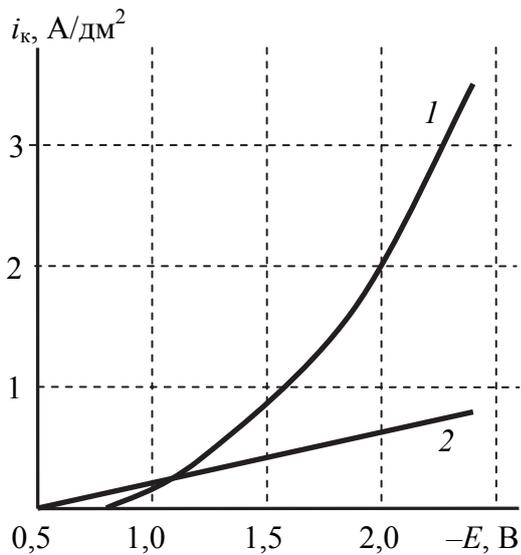


Рис. 11

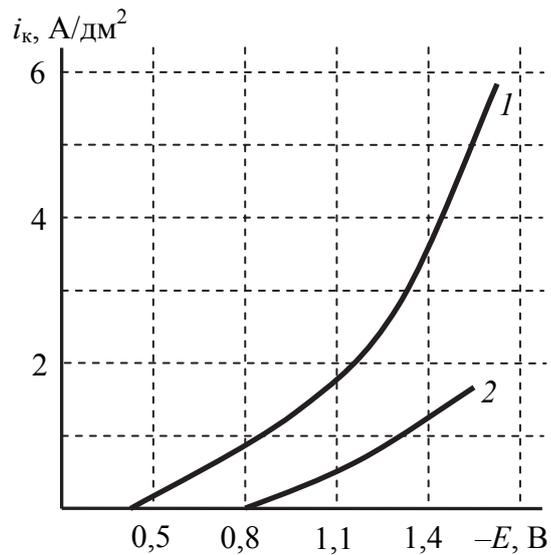


Рис. 12

64. По имеющимся парциальным кривым выделения никеля и водорода (рис. 13) постройте суммарную кривую, определите выходы по току и скорости образования ( $\text{г}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$ ) никеля и водорода при  $i_k = 3 \text{ А}/\text{дм}^2$ . При какой плотности тока начнется выделение никеля? водорода?

65. Рассчитайте выход по току никеля при  $i_k = 2 \text{ А}/\text{дм}^2$ , если имеется суммарная поляризационная кривая 1, а также кривая 2, характеризующая процесс выделения водорода на никеле в данных условиях (рис. 14).

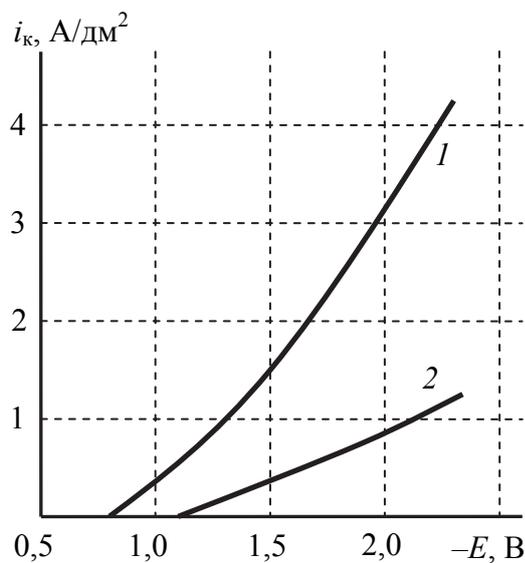


Рис. 13

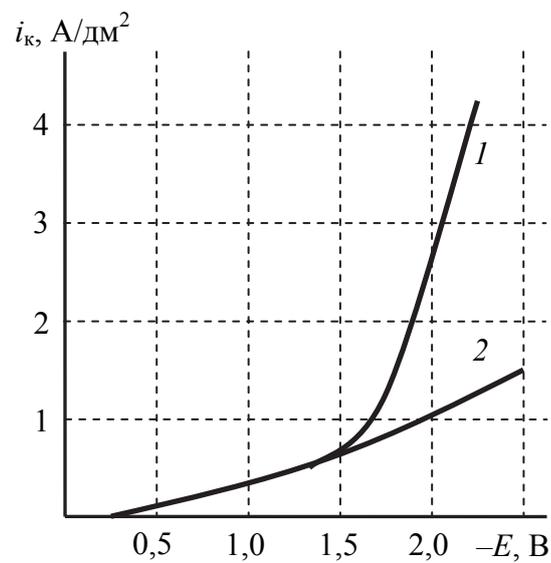


Рис. 14

66. Постройте парциальные кривые выделения меди и водорода по имеющейся суммарной кривой (рис. 15), учитывая, что в области больших перенапряжений осаждение меди протекает на предельном диффузионном токе. Найдите выход по току меди и водорода при потенциале электрода  $E^*$ .

67. По имеющимся парциальным кривым выделения цинка и водорода (рис. 16) постройте суммарную кривую, определите выходы по току и скорости образования ( $\text{г/дм}^2 \cdot \text{ч}$ ) цинка и водорода при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ . При какой плотности тока начнется выделение цинка? водорода?

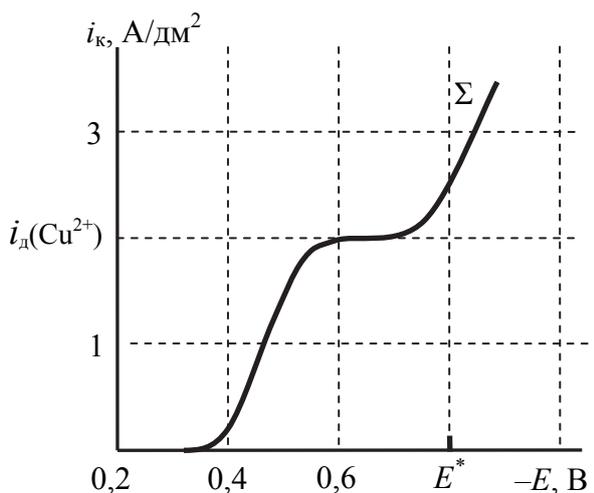


Рис. 15

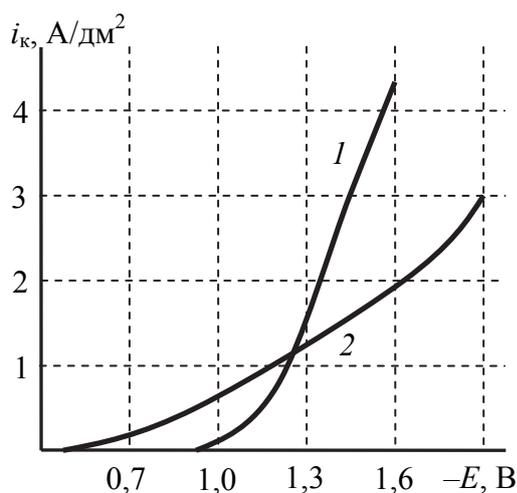


Рис. 16

68. Вычислите выход по току никеля при  $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$  по имеющимся поляризационным кривым: суммарной 1 и парциальной 2 для процесса выделения водорода. По 2–3 точкам проведите парциальную кривую выделения никеля (рис. 17).

69. Катодная поляризационная кривая (рис. 18) получена в электролите, содержащем 1 моль/л  $\text{ZnSO}_4$  при  $\text{pH} = 4$ . Запишите уравнения реакций, протекающих на поверхности электрода при поляризации, укажите интервалы потенциалов, где реализуется та или иная реакция. Постройте парциальные кривые, принимая  $\text{ВТ}(\text{Zn}) = 35\%$  при  $i_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$ .

70. Рассеивающая способность электролита, определенная при помощи ячейки Фильда, составляет 55%. Рассчитайте привес массы ближнего катода, если для дальнего эта величина составила 1,224 г. Постоянная ячейки равна 6.

71. Вычислите  $\text{РС}_{\text{Me}}$  электролита никелирования, если при проведении исследований в ячейке Херинга – Блюма с постоянной

ячейки 4 привес массы на ближнем катоде составил 0,450 г, а на дальнем – 0,339 г.

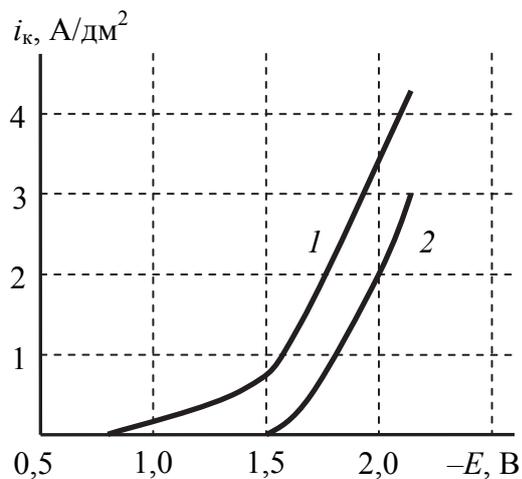


Рис. 17

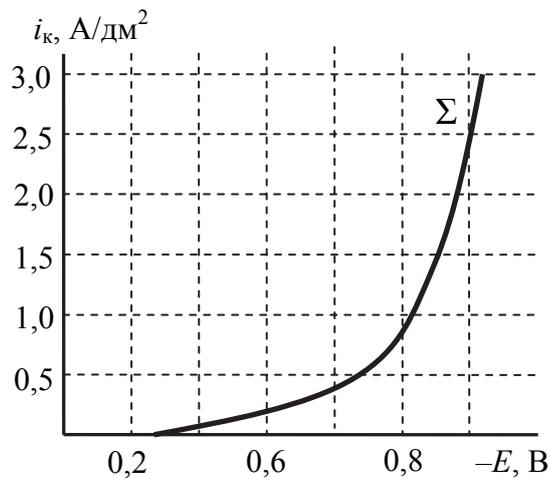


Рис. 18

72. Рассчитайте привес ближнего катода ячейки Фильда, если при  $K = 5$  и  $PC_{Me} = 75\%$  на дальнем катоде получено 1,625 г Zn.

73. Удалось ли увеличить рассеивающую способность электролита меднения, если до введения органической добавки отношение масс медного покрытия на ближнем и дальнем катодах ячейки Херинга – Блюма было 2,34, а после введения – 1,62?

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

### Задача 1

Рассчитайте равновесный потенциал медного электрода, погруженного в сернокислый раствор с концентрацией сульфата меди  $50 \text{ г/дм}^3$ . Какова величина поляризации этого электрода при плотности тока  $1,8 \text{ А/дм}^2$ , если его потенциал составляет  $0,12 \text{ В}$ ?

*Решение.* Равновесный потенциал медного электрода определяем по уравнению Нернста для металла, находящегося в контакте с раствором соли того же металла (4):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Cu}^{2+}).$$

Поскольку ионы меди образуются в результате диссоциации сильного электролита:



их молярная концентрация может быть рассчитана как отношение массовой концентрации сульфата меди к его молярной массе:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{50 \text{ г/л}}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{50}{159,5} = 0,31 \text{ моль/л},$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,31 = 0,32 \text{ В}.$$

Поляризация – отклонение потенциала электрода под током от равновесного значения:  $\Delta E = E_{\text{T}} - E_{\text{p}}$ . Потенциал электрода под током задан в условии. Значит, величина поляризации составляет:

$$\Delta E_{\text{к}} = E_{\text{T}} - E_{\text{p}} = 0,12 - 0,32 = -0,2 \text{ В}.$$

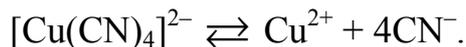
### Задача 2

Как изменится потенциал меди, если к раствору сульфата меди (II) с концентрацией  $160 \text{ г/дм}^3$  добавить избыток лиганда  $\text{CN}^-$  до концентрации  $26 \text{ г/дм}^3$ ? Константа нестойкости комплекса равна  $1,9 \cdot 10^{-9}$ .

*Решение.* Равновесный потенциал медного электрода в растворе сульфата меди с указанной в условии концентрацией рассчитываем по уравнению Нернста (см. задачу 1):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{160}{159,5} = 0,34 \text{ В.}$$

При добавлении к такому раствору ионов  $\text{CN}^-$  образуется анионный комплекс меди (II)  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Диссоциация комплекса – обратимый процесс:



Концентрации ионов для равновесного состояния этой реакции связаны константой нестойкости комплекса:

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{p}}(\text{Cu}^{2+})C_{\text{p}}(\text{CN}^-)^4}{C_{\text{p}}([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-})} = 1,9 \cdot 10^{-9}.$$

Поскольку константа нестойкости комплекса мала, степень его диссоциации к моменту наступления равновесия крайне невелика, и уменьшением его концентрации из-за распада на ионы можно пренебречь:

$$C_{\text{p}}([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = C_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+}),$$

где  $C_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+})$  – концентрация ионов меди в исходном растворе сульфата меди.

Концентрация цианид-ионов в состоянии равновесия будет равна избыточной концентрации, указанной в условии:

$$C_{\text{p}}(\text{CN}^-) = \frac{26 \text{ г/дм}^3}{M(\text{CN}^-)} = \frac{26}{26} = 1 \text{ моль/л.}$$

Подставляя полученные численные значения в выражение для константы нестойкости, находим концентрацию ионов меди в растворе комплексного соединения:

$$1,9 \cdot 10^{-9} = \frac{C_{\text{p}}(\text{Cu}^{2+}) \cdot 1^4}{1}, \quad C_{\text{p}}(\text{Cu}^{2+}) = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Тогда равновесный потенциал медного электрода в растворе комплексного соединения меди составит:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg(1,9 \cdot 10^{-9}) = 0,07 \text{ В.}$$

Следовательно, комплексообразование сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону на 0,27 В ( $0,34 - 0,07 = 0,27 \text{ В}$ ).

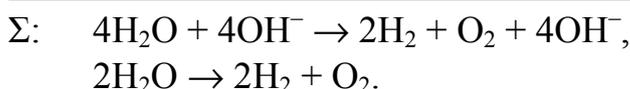
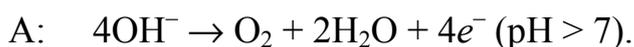
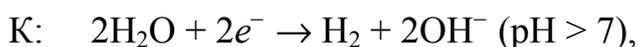
### Задача 3

Составьте схему электролиза водного раствора NaOH с платиновыми электродами.

*Решение.* На катоде восстанавливаются окисленные формы веществ, присутствующие в растворе, причем в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители. В данном электролите присутствуют ионы  $\text{Na}^+$ , а также  $\text{H}^+$  (в составе молекул воды и в гидроксогруппах). Поскольку натрий – активный металл, ионы которого не проявляют окислительных свойств, восстанавливаться будет водород.

На аноде окисляются наиболее сильные восстановители. Поскольку платина – инертный электродный материал, окисляться будут компоненты электролита. В отсутствие бескислородных анионов единственной восстановленной формой является  $\text{O}^{2-}$  в составе гидроксогрупп и молекул воды. В результате окисления будет образовываться газообразный кислород.

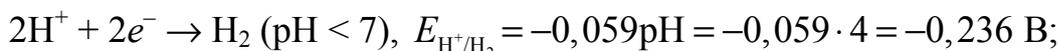
Схема электролиза:



### Задача 4

Составьте схему электролиза водного раствора, содержащего  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с никелевыми электродами, при  $\text{pH} = 4$ .

*Решение.* Запишем возможные катодные процессы и сравним их потенциалы, воспользовавшись данными табл. ПЗ и расчетами по уравнению Нернста (5) для водорода:

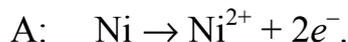
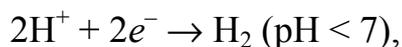
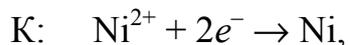


Наиболее положительными и близкими по значению являются потенциалы реакций выделения никеля и водорода, поэтому в данных условиях на катоде одновременно образуются два продукта: никель и водород.

Поскольку никель в этом электролите является растворимым анодным материалом, единственной анодной реакцией будет окисление никеля с образованием его гидратированных ионов:



Схема электролиза:

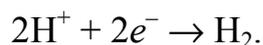
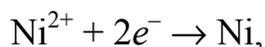


Поскольку на катоде одновременно и независимо протекают две реакции и стехиометрические соотношения между ними отсутствуют, суммарную реакцию писать не следует.

### Задача 5

Сколько времени понадобится для никелирования стальной основы формного цилиндра глубокой печати, если необходимая толщина слоя 3 мкм, катодная плотность тока осаждения покрытия 2 А/дм<sup>2</sup>, выход по току никеля 70%?

*Решение.* Катодные реакции при электроосаждении никеля:



Время осаждения никеля рассчитываем по формуле (27):

$$\tau = \frac{\delta(\text{Ni})\rho(\text{Ni})}{q(\text{Ni})i\text{BT}(\text{Ni})}.$$

Электрохимический эквивалент никеля для реакции его осаждения составит:

$$q(\text{Ni}) = \frac{\nu M(\text{Ni})}{zF} = \frac{1 \cdot 58,7}{2 \cdot 26,8} = 1,095 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

Плотность никеля равна 8,9 г/см<sup>3</sup> (табл. П1), тогда время осаждения никелевого покрытия составит:

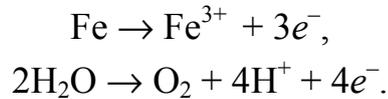
$$\begin{aligned} \tau &= \frac{3 \text{ мкм} \cdot 8,9 \text{ г/см}^3}{1,095 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)} \cdot 2 \text{ А/дм}^2 \cdot 70\%} = \\ &= \frac{3 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot 8,9 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3}{1,095 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)} \cdot 2 \cdot 10^2 \text{ А/м}^2 \cdot 0,7} = 0,17 \text{ ч}. \end{aligned}$$

### Задача 6

За 10 мин анодного травления стали при плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup> с поверхности снят слой толщиной 2 мкм. Какая доля

анодного тока израсходована на электролитическое растворение стали? Расчет вести на образование трехвалентного железа. Химическим растворением стали пренебречь.

*Решение.* Анодные реакции при травлении стали:



Толщину слоя растворившегося железа рассчитываем по формуле (26):

$$\delta = \frac{q(\text{Fe})i\tau\text{BT}(\text{Fe})}{\rho(\text{Fe})}.$$

Электрохимический эквивалент железа для реакции его растворения составит:

$$q(\text{Fe}) = \frac{\nu M(\text{Fe})}{zF} = \frac{1 \cdot 55,85}{3 \cdot 26,8} = 0,695 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

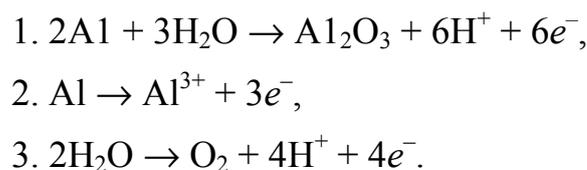
Плотность железа равна  $7,8 \text{ г}/\text{см}^3$  (табл. П1), тогда выход по току растворения железа составит:

$$\begin{aligned} \text{BT}(\text{Fe}) &= \frac{2 \text{ мкм} \cdot 7,8 \text{ г}/\text{см}^3}{0,695 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \cdot 1,5 \text{ А}/\text{дм}^2 \cdot 10 \text{ мин}} = \\ &= \frac{2 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot 7,8 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{м}^3}{0,695 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \cdot 1,5 \cdot 10^2 \text{ А}/\text{м}^2 \cdot \frac{10}{60} \text{ ч}} = 0,898, \text{ или } 89,8\%. \end{aligned}$$

### Задача 7

В ходе анодного оксидирования алюминиевой пластины площадью  $1,22 \text{ дм}^2$  выделилось  $10,5 \text{ мл}$  кислорода (объем приведен к н. у.). Средняя толщина полученного оксидного покрытия составляет  $7 \text{ мкм}$ , его пористость –  $12\%$ . Плотность тока анодирования равна  $1,4 \text{ А}/\text{дм}^2$ , длительность –  $25 \text{ мин}$ . Рассчитайте выходы по току оксида алюминия, газообразного кислорода, алюминия, перешедшего в раствор. Плотность беспористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет  $3,85 \text{ г}/\text{см}^3$ .

*Решение.* Анодные реакции при оксидировании алюминия:



Для нахождения выхода по току реакции образования оксидной пленки воспользуемся законом Фарадея (20) и формулой (25):

$$BT(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\delta(\text{Al}_2\text{O}_3)\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)}{q(\text{Al}_2\text{O}_3)i\tau}.$$

Электрохимический эквивалент оксида равен:

$$q(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\nu M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{zF} = \frac{1 \cdot 101,94}{6 \cdot 26,8} = 0,634 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

Плотность полученного оксида с учетом пористости (31) составит:

$$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = \rho_{\text{бесп}}(1 - \Pi) = 3,85 \cdot (1 - 0,12) = 3,39 \text{ г}/\text{см}^3.$$

Рассчитываем выход по току первой реакции:

$$\begin{aligned} BT(\text{Al}_2\text{O}_3) &= \frac{7 \text{ мкм} \cdot 3,39 \text{ г}/\text{см}^3}{0,634 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \cdot 1,4 \text{ А}/\text{дм}^2 \cdot 25 \text{ мин}} = \\ &= \frac{7 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot 3,39 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{м}^3}{0,634 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \cdot 1,4 \cdot 10^2 \text{ А}/\text{м}^2 \cdot \frac{25}{60} \text{ ч}} = 0,642, \text{ или } 64,2\%. \end{aligned}$$

Для нахождения выхода по току реакции выделения кислорода воспользуемся законом Фарадея для газообразных веществ (21):

$$BT(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{q^V(\text{O}_2)I\tau}.$$

Объемный электрохимический эквивалент кислорода равен:

$$q^V(\text{O}_2) = \frac{\nu V_m(\text{O}_2)}{zF} = \frac{1 \cdot 22,4}{4 \cdot 26,8} = 0,209 \text{ л}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

Сила тока при электролизе составит:

$$I = iS = 1,4 \text{ А}/\text{дм}^2 \cdot 1,22 \text{ дм}^2 = 1,71 \text{ А}.$$

Рассчитываем выход по току кислорода:

$$\begin{aligned} BT(\text{O}_2) &= \frac{10,5 \text{ мл}}{0,209 \text{ л}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \cdot 1,71 \text{ А} \cdot 25 \text{ мин}} = \\ &= \frac{10,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{0,209 \text{ л}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \cdot 1,71 \text{ А} \cdot \frac{25}{60} \text{ ч}} = 0,071, \text{ или } 7,1\%. \end{aligned}$$

Поскольку сумма выходов по току всех одновременно протекающих на электроде реакций равна единице, можно рассчитать выход по току реакции растворения алюминия:

$$\begin{aligned} \text{VT(Al)} &= 1 - \text{VT(Al}_2\text{O}_3) - \text{VT(O}_2) = 1 - 0,642 - 0,071 = \\ &= 0,287, \text{ или } 28,7\%. \end{aligned}$$

### Задача 8

При анодном оксидировании алюминия выход по току выделения кислорода составил 10%, образования оксидной пленки – 80%. Рассчитайте изменение массы анодируемой пластины, если привес массы катода медного кулометра, включенного последовательно с электролизером анодирования, равен 10 г.

*Решение.* Анодные реакции при оксидировании алюминия:

1.  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$ ,
2.  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$ ,
3.  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ .

Реакция на катоде медного кулометра:



Изменение массы изделия при анодном оксидировании можно рассчитать по формуле (37), заменив слагаемые соответствующими выражениями (35) и (36):

$$\begin{aligned} \Delta m &= \Delta m_+ - \Delta m_- = q(\text{O})Q\text{VT(Al}_2\text{O}_3) - q(\text{Al})Q\text{VT(Al)} = \\ &= Q(q(\text{O})\text{VT(Al}_2\text{O}_3) - q(\text{Al})\text{VT(Al)}). \end{aligned}$$

Для расчета количества пропущенного электричества по формуле (22) воспользуемся данными о привесе катода медного кулометра:

$$\begin{aligned} \Delta m_{\text{к}} &= q(\text{Cu})Q, \\ Q &= \frac{\Delta m_{\text{к}}}{q(\text{Cu})}. \end{aligned}$$

Электрохимический эквивалент меди для реакции ее катодного осаждения в кулометре равен:

$$q(\text{Cu}) = \frac{\nu M(\text{Cu})}{zF} = \frac{1 \cdot 63,55}{2 \cdot 26,8} = 1,19 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

Тогда количество электричества составит:

$$Q = \frac{10}{1,19} = 8,4 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

Электрохимический эквивалент кислорода, образующего оксид алюминия при оксидировании, рассчитываем для реакции (1):

$$q(\text{O}) = \frac{\nu M(\text{O})}{zF} = \frac{3 \cdot 16,00}{6 \cdot 26,8} = 0,30 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

Электрохимический эквивалент алюминия для реакции его растворения (реакция (2)) составит:

$$q(\text{Al}) = \frac{\nu M(\text{Al})}{zF} = \frac{1 \cdot 26,98}{3 \cdot 26,8} = 0,34 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

Выход по току реакции растворения алюминия определяем, зная, что сумма выходов по току одновременно протекающих на электроде реакций равна единице:

$$\begin{aligned} \text{ВТ}(\text{Al}) &= 1 - \text{ВТ}(\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{ВТ}(\text{O}_2) = \\ &= 1 - 0,80 - 0,10 = 0,10. \end{aligned}$$

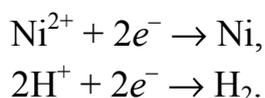
Подстановка полученных численных значений в формулу (37) позволяет найти изменение массы изделия при оксидировании:

$$\begin{aligned} \Delta m &= Q(q(\text{O})\text{ВТ}(\text{Al}_2\text{O}_3) - q(\text{Al})\text{ВТ}(\text{Al})) = \\ &= 8,4 \cdot (0,3 \cdot 0,8 - 0,34 \cdot 0,1) = 1,73 \text{ г}. \end{aligned}$$

### Задача 9

По имеющимся парциальным кривым выделения никеля 2 и водорода 1 (рис. 19) постройте суммарную кривую, определите выходы по току и скорости образования ( $\text{г}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$ ) никеля и водорода при катодной плотности тока  $3,5 \text{ А}/\text{дм}^2$ . При какой плотности тока начнется выделение никеля? водорода?

*Решение.* Реакции, протекающие на электроде:



В случае одновременного протекания двух независимых реакций на одном и том же электроде при любом значении потенциала электродная плотность тока представляет собой сумму парциальных плотностей тока этих реакций. Для условия задачи:

$$i_{\Sigma} = i_{\text{H}_2} + i_{\text{Ni}}.$$

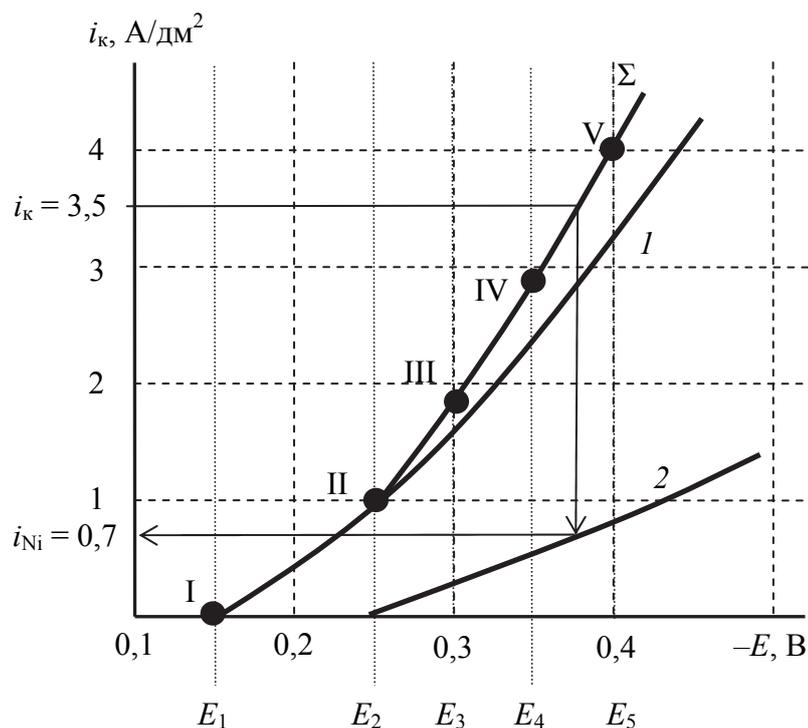


Рис. 19. Исходные поляризационные кривые:  
 1 – парциальная кривая выделения водорода;  
 2 – парциальная кривая выделения никеля

Для построения суммарной поляризационной кривой выбираем произвольно пять значений потенциалов на оси  $X$ , определяем по графику парциальные плотности токов выделения водорода и никеля, соответствующие данным значениям потенциалов, затем рассчитываем значения суммарных токов. По полученным точкам строим график суммарной поляризационной кривой. Для рассматриваемого примера данные сведем в расчетную табл. 3.

Таблица 3

Данные для построения суммарной кривой

Показатель	Номер точки				
	I	II	III	IV	V
Потенциал, В	$E_1 = E_{H^+/H_2}^p$ -0,15	$E_2 = E_{Ni^{2+}/Ni}^p$ -0,25	$E_3$ -0,30	$E_4$ -0,35	$E_5$ -0,40
Плотность тока водорода, А/дм <sup>2</sup>	0,0	1,0	1,6	2,4	3,3
Плотность тока никеля, А/дм <sup>2</sup>	0,0	0,0	0,2	0,5	0,7
Суммарная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,0	1,0	1,8	2,9	4,0

Для расчета выходов по току никеля и водорода при катодной плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  на суммарной кривой находим точку, соответствующую заданной плотности тока, и восстанавливаем перпендикуляр из этой точки к оси  $X$ . Пересечение перпендикуляра с кривой 2 дает величину парциальной плотности тока выделения никеля  $i_{\text{Ni}} = 0,6 \text{ А/дм}^2$ . Тогда выходы по току веществ равны:

$$\text{ВТ}(\text{Ni}) = \frac{i(\text{Ni})}{i_{\Sigma}} = \frac{0,6}{3} = 0,2, \text{ или } 20\%.$$

$$\text{ВТ}(\text{H}_2) = 1 - \text{ВТ}(\text{Ni}) = 1 - 0,2 = 0,8, \text{ или } 80\%.$$

Скорость образования веществ рассчитываем по формуле (29):

$$v = qi_{\Sigma}\text{ВТ}.$$

Находим электрохимические эквиваленты никеля и водорода соответственно:

$$q(\text{Ni}) = \frac{vM(\text{Ni})}{zF} = \frac{1 \cdot 58,7}{2 \cdot 26,8} = 1,095 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)},$$

$$q(\text{H}_2) = \frac{vM(\text{H}_2)}{zF} = \frac{1 \cdot 2}{2 \cdot 26,8} = 0,037 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

Тогда скорость образования составит для никеля и водорода соответственно:

$$v(\text{Ni}) = 1,095 \cdot 3 \cdot 0,2 = 0,567 \text{ г/(дм}^2 \cdot \text{ч)},$$

$$v(\text{H}_2) = 0,037 \cdot 3 \cdot 0,8 = 0,089 \text{ г/(дм}^2 \cdot \text{ч)}.$$

Катодный процесс восстановления веществ начинается при смещении потенциала электрода в отрицательную сторону относительно равновесного потенциала данной реакции. По графической зависимости определяем, что при плотности тока на катоде, большей нуля, начинается выделение водорода.

Потенциал электрода под током достигает величины равновесного потенциала никеля при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ , следовательно, начиная с этой плотности тока, на катоде будет наблюдаться выделение никеля.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Плотность некоторых металлов и оксидов при 20°C

Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Алюминий	2,70	Марганец	7,44	Серебро	10,50
Железо	7,87	Медь	8,96	Сурьма	6,69
Кадмий	8,65	Натрий	0,97	Титан	4,50
Калий	0,86	Никель	8,90	Хром	7,19
Кальций	1,54	Олово	7,30	Цинк	7,13
Кобальт	8,84	Платина	21,45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50
Магний	1,74	Свинец	11,34	CuO	6,40

Таблица П2

Плотность некоторых сплавов при 20°C

Сплав	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Бронза алюминиевая БрА7	7,80
Бронза оловянистая БрО10	8,70
Латунь Л68	8,60
Латунь (томпак) Л90	8,78
Свинцово-сурьмяный сплав (6% сурьмы)	10,89
Сталь конструкционная 1Х18Н9Т	7,80
Сталь углеродистая Ст3	7,84
Сталь нержавеющая Х13	7,75

Таблица П3

Стандартные электродные потенциалы  $E^\circ$  некоторых электрохимических систем (водные растворы) при 25°C

Элемент	Потенциалоопределяющая реакция	$E^\circ$ , В
Алюминий	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
Водород	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ (рН = 0)	0,00
	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ (рН = 14)	-0,83
Железо	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,04
Иод	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,54

Элемент	Потенциалоопределяющая реакция	$E^\circ$ , В
Кислород	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (pH = 0)	1,23
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ (pH = 14)	-0,40
Кобальт	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28
Медь	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,34
	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0,52
	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,15
	$2Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2O + 2H^+$	0,20
	$[Cu(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Cu + 2CN^-$	-0,43
Никель	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,26
Олово	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
	$Sn^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Sn$	0,01
Сера	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
Серебро	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,80
	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,22
Хлор	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Хром	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,76
	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,91
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	0,33
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 2Cr + 7H_2O$	0,29
Цинк	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
	$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,22
	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4NH_3$	-1,04
	$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4CN^-$	-1,26

# ЛИТЕРАТУРА

1. Слесаренко, О. А. Прикладная электрохимия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / О. А. Слесаренко, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2010. – 98 с.
2. Технология полиграфического производства. Изготовление печатных форм: учебник для вузов / А. И. Колосов [и др.]; под ред. Л. А. Волковой. – М.: Книга, 1986. – 376 с.
3. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян [и др.]; под ред. А. Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
4. Ильин, В. А. Краткий справочник гальванотехника / В. А. Ильин. – СПб.: Политехника, 1993. – 256 с.
5. Киппхан, Г. Энциклопедия по печатным средствам информации. Технологии и способы производства: пер. с нем. / Г. Киппхан. – М.: МГУП, 2003. – 1280 с.
6. Технология изготовления печатных форм: учеб. пособие / Г. И. Васин [и др.]; под общ. ред. В. И. Шеберстова. – М.: Книга, 1990. – 224 с.
7. Толивер-Нигро, Х. Технологии печати: учеб. пособие / Х. Толивер-Нигро; пер. с англ. Н. Романова; под ред. С. Стефанова. – М.: ПРИНТ-МЕДИА центр, 2006. – 232 с.
8. Садаков, Г. А. Гальванопластика / Г. А. Садаков. – М.: Машиностроение, 2004. – 399 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Программа дисциплины .....	4
1. Теоретические основы электрохимических технологий.....	9
1.1. Равновесные электрохимические системы.....	9
1.2. Законы электролиза.....	12
1.3. Кинетика электродных процессов и электродная поляризация .....	18
1.4. Структурные и физико-механические свойства металлопокрытий .....	26
1.5. Катодное макрораспределение плотности тока и осаждаемого металла .....	29
2. Электрохимические технологии формного производства.....	34
2.1. Меднение.....	34
2.2. Никелирование .....	36
2.3. Цинкование .....	40
2.4. Анодное оксидирование алюминия .....	42
3. Методические указания и задания к лабораторным работам.....	46
Задания к лабораторной работе № 1. Равновесие в электрохимических системах и поляризационные явления .....	48
Задания к лабораторной работе № 2. Электролиз. Законы Фарадея .....	49
4. Контрольные задания.....	53
5. Примеры решения типовых задач .....	64
Приложение .....	74
Литература .....	76

# ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания

Составитель **Слесаренко** Ольга Александровна

Редактор *Е. С. Ватешкина*  
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*  
Корректор *Е. С. Ватешкина*

Подписано в печать 10.02.2014. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 4,7.  
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.