Министерство образования и науки РФ

Федеральное агентство по образованию

Саратовский государственный технический университет

Энгельсский технологический институт (филиал)

Кафедра Технология электрохимических производств

**КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА**

по дисциплине

*«Основы электрохимической технологии»*

*Вариант 2*

### Работу выполнил: студент

V курса заочного обучения

группы ТЭП

Скобенко М.А.

Руководитель: доцент

Целуйкина Г.В.

Энгельс 2008 г.

**Вариант 2**

1. Электрохимическое осаждение никеля. Назначение и свойства электролитических никелевых покрытий. Двухслойные и трехслойные накрытия на основе никеля. Технологические особенности нанесения этих покрытий. Назначение компонентов электролита. Основные и побочные процессы, протекающие на электродах.

2. Электрохимическое обезжиривание. Назначение операции. Механизм процесса электрохимического обезжиривания. Сравнительная характеристика растворов для электрохимического обезжиривания цветных металлов.

3. Какова продолжительность электролитического осаждения слоя меди толщиной 25 мкм из медно-цианистых ванн при плотности катодного тока iк = 3,0 А/дм2 и выхода по току Вт = 75%?

**1. Электрохимическое осаждение никеля. Назначение и свойства электролитических никелевых покрытий. Двухслойные и трехслойные накрытия на основе никеля. Технологические особенности нанесения этих покрытий. Назначение компонентов электролита. Основные и побочные процессы, протекающие на электродах**.

Никель (лат. Niссolum), Ni, химический элемент с атомным номером 28, атомная масса 58,69. Химический символ элемента Ni произносится так же, как и название самого элемента. Природный никель состоит из пяти стабильных нуклидов: 58Ni (67,88 % по массе), 60Ni (26,23 %), 61Ni (1,19 %), 62Ni (3,66 %) и 64Ni (1,04 %). В периодической системе Д. И. Менделеева никель входит в группу VIII и вместе с железом и кобальтом образует в 4-м периоде в этой группе триаду близких по свойствам переходных металлов. Конфигурация двух внешних электронных слоев атома никеля 3s2p6d84s2. Образует соединения чаще всего в степени окисления +2 (валентность II), реже — в степени окисления +3 (валентность III) и очень редко в степенях окисления +1 и +4 (валентности соответственно I и IV).

Радиус нейтрального атома никеля 0,124 нм, радиус иона Ni2+ — от 0,069 нм (координационное число 4) до 0,083 нм (координационное число 6). Энергии последовательной ионизации атома никеля 7,635, 18,15, 35,17, 56,0 и 79 эВ. По шкале Полинга электроотрицательность никеля 1,91. Стандартный электродный потенциал Ni0/Ni2+ –0,23 B.

Простое вещество никель в компактном виде — блестящий серебристо-белый металл.

Никель - металл серебристо-белого цвета с уд. весом 8,9 и температурой плавления 1452° С. Микротвердость электролитических осажденных и химических никелевых покрытий зависит от состава электролита и может колебаться за счет введения добавки фосфора в состав покрытия.

После термообработки никелевых покрытий, содержащих фосфор, микротвердость их возрастает еще более.

Никелевые покрытия хорошо полируются до зеркального блеска и приобретают красивую декоративную внешность, не изменяются от времени.

Являясь главным образом защитно-декоративным покрытием, никель способен надежно защитить железо от коррозии лишь при условии его беспористости. Поэтому никелирование как защитно-декоративное покрытия применяют обычно с подслоем меди. Электролитические покрытия всегда обладают некоторой пористостью, и для получения беспористых покрытий используют попеременное осаждение нескольких слоев металлов, у таких многослойных покрытий поры каждого слоя обычно не совпадают. Кроме того, многослойные покрытия позволяют снизить удельный расход никеля за счет более дешевой меди.

Никелирование получило широкое применение в химической промышленности толщиной покрытия без подслоя меди до 0,20-0,30 мкм.

Высокая твердость и износостойкость никелевых покрытий используются в промышленности.

Многослойное никелирование применяется для повышения коррозионной стойкости никелевых покрытий по сравнению с однослойными покрытиями. Это достигается последовательным осаждением слоев никеля из нескольких электролитов с различными физико-химическими свойствами покрытия. К многослойным никелевыми покрытиям относятся: би-никель, три-никель, сил-никель.

Коррозионная стойкость покрытий би-никель в 1,5-3 раза выше однослойных покрытий. Их целесообразно применять вместо однослойных матовых и блестящих никелевых покрытий. Для достижения высокой коррозионной стойкости первый слой никеля (матовый или полублестящий), составляющий не менее 1/2-2/3 общей толщины покрытия, осажденный из стандартного электролита, практически не содержит серы. Второй слой никеля осаждают из электролита блестящего никелирования; сера, содержащаяся в органических блескообразователях, входит в состав никелевого покрытия, при этом электродный потенциал второго блестящего слоя сдвигается на 60-80 мВ в сторону электроотрицательных значений по отношению к первому слою. Таким образом, блестящий слой никеля становится анодом в гальванической паре и защищает первый слой от коррозии.

Трехслойное никелирование обладает самой высокой коррозионной стойкостью. При этом методе после осаждения первого слоя никеля из того же электролита, что и при двухслойном никелировании, осаждается средний слой никеля из электролита, в состав которого входит специальная серосодержащая добавка, обеспечивающая включение большого количества серы (0,15-0,20 %) В состав промежуточного слоя никеля. Затем наносится третий верхний слой из электролита для получения блестящих покрытий. При этом промежуточный слой, приобретая самый электроотрицательный потенциал, предохраняет контактирующие с ним слои никеля: от коррозии.

В автомобильной промышленности применяют двухслойное никелирование типа сил-никель. Первый слой никеля наносится из электролита блестящего никелирования. Затем детали переносят во второй электролит, где происходит осаждение сил-никеля. В состав этого электролита вводят токонепроводящий высокодисперсный порошок каолина в количестве 0,3-2,0 г/л. Температура 50-60° С, плотность тока 3-4 А/ дм2. Процесс ведут без непрерывной фильтрации. Для обеспечения равномерного распределения частиц каолина по всему объему электролита при меняют интенсивное воздушное перемешивание. Слой сил-никеля повышает износостойкость покрытия и обладает высоко коррозионной стойкостью.

Сил-никель применяют как последний слой перед хромом в защитно-декоративном покрытии. Вследствие высокой дисперсности инертных частиц тонкий слой сил-никеля (1-2мкм) не меняет декоративного вида блестящей никелированной поверхности, а при последующем хромировании позволяет получить микропористый хром, что увеличивает коррозионную стойкость покрытия.

На наших предприятиях, в частности на Волжском автомобильном заводе в г. Тольятти, принято двухслойное никелирование, при котором первый слой никеля осаждают по подслою меди из никелевого электролита следующего состава (г/л):

Сернокислый никель NiS04 ·7Н2О……..……..……………………..300

Хлористый NiCI2∙ 6Н2О………………………………………………60

Борная кислота Н3ВО3 ….……..……………………………………..40

1,4-бутиндиол ………………………………..……………………….0,15

Сахарин ………………………..………..………………………….1,5

Фталимид ……………………………..….…………………………..0,12

Процесс осаждения ведут при температуре 55° С и перемешивании электролита с плотностью тока 4-5 А/дм2 в течение 0,5 ч, после чего детали промывают в воде и переносят во второй электролит никелирования для процесса «никель-сил». Состав электролита принят тот же, что и для первого электролита, но взамен фталимида в него вводят взмученный порошок каолина определенной степени дисперсности. Каолин вводят в количестве 0,5 г/л. Процесс ведут при температуре 50° С и плотности тока 4-5 А/ дм2 в течение 3 мин.

Снятие дефектных никелевых покрытий производится анодным растворением никеля в электролите, состоящем из серной кислоты, разбавленной до плотности 1,5-25° С кг/м3. Температура 15-25° С, анодная плотность тока 2-5 А/дм2.

Для осаждения электролитических никелевых покрытий в промышленности применяют следующего электролиты: сернокислые электролиты, электролиты блестящего никелирования, борфтористоводородные электролиты, кремнефтористоводородные электролиты, сульфаминовые электролиты.

**Состав сернокислового электролита**

Таблица 1

|  |  |
| --- | --- |
| *Компоненты**электролиты (г/л)* | *Номер электролита* |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Сернокислый никель | 70-75 | 140-150 | 280-300 | 400-420 |
| Сернокислый натрий | 40-50 | 40-50 | \_ | \_ |
| Сернокислый магний | \_ | 25-30 | 50-60 | \_ |
| Борная кислота | 20-25 | 20-25 | 25-30 | 25-30 |
| Хлористый натрий | 5-10 | 5-10 | 3-5 | \_ |
| Фтористый натрий | \_ | \_ | 2-3 | 2-3 |

Сернокислый натрий и сернокислый магний вводят в электролит для повышения электропроводности раствора. Проводимость растворов натрия выше, но в присутствии сернокислого магния получаются более светлые, мягкие и легко полируемые осадки.

Никелевый электролит очень чувствителен даже к небольшим .изменениям кислотности. Для поддержания величины рН в требуемых пределах необходимо применять буферные соединения. В качестве такого соединения, препятствующего быстрому изменению кислотности электролита, применяют борную кислоту.

Для облегчения растворения анодов в ванну вводят хлористые соли натрия.

Для приготовления сернокислых электролитов никелирования необходимо растворить в отдельных емкостях в горячей воде все компоненты. После отстаивания растворы фильтруют в рабочую ванну. Растворы перемешивают, проверяют рН электролита и при необходимости корректируют 3% -ным раствором едкого натра или 5% -ным раствором серной кислоты. Затем электролит доводят водой до требуемого объема. При наличии примесей необходимо перед началом эксплуатации электролита произвести его проработку, так как никелевые электролиты чрезвычайно чувствительны к посторонним примесям как органическим, так и неорганическим.

Дефекты при эксплуатации сернокислых электролитов никелирования и способы их устранения приведены в табл. 4.

При никелировании применяют горячекатаные аноды марок НПА-1, НПА-2, а также непассивирующиеся аноды марки НПНА. Применяют также аноды в форме пластинок (карточек), которые загружают в зачехленные титановые корзины. Карточные аноды способствуют равномерному растворению никеля. Во избежание загрязнения электролита анодным шламом никелевые аноды следует заключать в чехлы из ткани «хлорин» или «бельтинг», которые предварительно обрабатывают 2-10% -ным раствором соляной кислоты.

Отношение анодной поверхности к катодной при электролизе 2: 1.

Состав электролита блестящего никелирования.

Никель сернокислый……………………………………… 280-300

Никель хлористый ……………………………………….. 50-60

Кислота борная …………………………………………... 25-40

Сахарин ……………………………………………………. 1-2

1,4-бутиндинол, мл/л …………………………………..… 0,15-0,18

Флалимид …………………………………………………. 0,02- 0,04

Для получения блестящих никелевых покрытии используют также электролиты с другими блескообразующими добавками: хлорамина Б, пропаргилового спирта, бепзосульфамида и др.

Электролит приготовляют следующим образом. В дистиллированной или деионизированной горячей (80-90° С) воде растворяют при перемешивании сернокислый и хлористый никель, борную кислоту. Доведенный водой до рабочего объема электролит подвергают химической и селективной очистке. Для удаления меди и цинка электролит подкисляют серной кислотой до рН 2-3, завешивают катоды большой площади из рифленой стали и прорабатывают электролит в течение суток при температуре 50-60° С, перемешивая сжатым воздухом. Плотность тока 0,1-0,3 А/дм2• Затем рН раствора доводят до 5,0-5,5, после чего в него вводят перманганат калия (2 г/л) или 30%-ный раствор перекиси водорода (2 мл/л). Раствор перемешивают в течение 30 мин, добавляют 3 г/л активированного угля, обработанного серной кислотой, и перемешивают электролит 3-4 с помощью сжатого воздуха. Раствор отстаивается 6-12 ч, затем фильтруется в рабочую ванну.

В очищенный электролит вводят блескообразователи: сахарин и 1 ,4-бутиндиол - непосредственно, фталимид - предварительно растворив в небольшом количестве электролита, подогретого до 70-80° С. Доводят рН до требуемого значения и приступают к работе. Расход блескообразователей при корректировании электролита составляет: сахарин 0,01-0,012 г/ (А· ч); 1,4-бутиндиол (35% -ный раствор) 0,7-0,8 мл/ (А·ч); фталимид 0,0030,005г/(А·ч).

Состав борфтористоводородных электролитов.

Электролит содержит 300-400 г/л борфтористого никеля и по 10-15 г/л хлористого никеля и борной кислоты. Величина рН 3-3,5. Рабочая температура 45-55° С, плотность тока Dк до 20 а/дм2, выход по току 95-98 %.

Осажденный никель получается светлым, эластичным, обладает микротвердостью 300-350 кГ/мм2.

Состав кремнефтористоводородные электролиты

Кремнефтористоводородные никель NiSiF6 …………………400-700

Никель хлористый NiCl2 ∙ 6H2O ……………………………… 25-50

Кислота борная H3BO3 ………………………………………...30-40

Рабочая температура, °С ……………………..……………….20-50

Величина рН ……………………………………………………0,5-1

Плотность тока Dk, А/дм2…………………………………….до 15

Состав сульфаминового электролита

Большой практический интерес представляют также сульфаминовые электролиты, составляемые на основе сульфаминовой кислоты SОзОНNН2, электролит следующего состава: 280-300 г/л сульфаминовокислого никеля; 25-30 г/л борной кислоты; 12-15 г/л хлористого натрия; 2-3 мл/л моющего средства «Прогресс»; 1,5-2 г/л паратолуолсульфамида. Величина рН 3- 4,5. Рабочая температура 40-45° С, плотностью тока Dk до 5 а/дм2, выход по току 98-99%. При указанных низких плотностях тока получаются весьма пластичные покрытия без внутренних напряжений, особо пригодные для целей гальванопластики.

**2. Электрохимическое обезжиривание. Назначение операции. Механизм процесса электрохимического обезжиривания. Сравнительная характеристика растворов для электрохимического обезжиривания цветных металлов**

Электрохимическое обезжиривание проводят обычно после химического обезжиривания. В отличие от химического обезжиривания в крепких растворах щелочей скорость электрообезжирования почти не зависит от температуры и концентрации электролита, а определяется плотностью тока при катодном процессе. Сущность электрохимического обезжиривания состоит в том, что на электродах выделяются пузырьки газа (водород при катодном и кислород при анодном обезжиривании), которые значительно облегчают отрыв капелек масла от поверхности деталей. При этом они в течение первых же секунд разрывают и удаляют пленку жировых загрязнений, а роль щелочного раствора является вспомогательной и заключается в обволакивания частиц масел с образованием эмульсии, а также в омылении органических и животных жиров. Наиболее экономичным составом электролита является следующий: 20-30 г/л каустической соды, 30-40 г/л кальцинированной соды; 5- 10 г/л тринатрийфосфата или жидкого стекла. Рабочая температура 60-70° С, плотность тока 5-10 а/дм2; продолжительность процесса 5-6 мин, из них 4-5 мин па катоде и 1 -2 мин на аноде. Эмульгаторы при электрохимическом обезжиривании вводят в раствор в меньших количествах, чем при химическом обезжиривании, так как чрезмерное количество пены задерживает выделяющиеся газы.

 Повышение температуры, как и при химическом обезжиривании, ускоряет процесс очистки и повышает электропроводность раствора. Скорость электрохимического обезжиривания деталей значительно возрастает с увеличением плотности тока, которая обычно находится в пределах 2-10 А/дм2, а для проволоки и ленты до 50 A/дм2.

В зависимости от металла деталей и способа их обработки различают катодное и анодное обезжиривание или последовательное комбинирование того и другого. Обезжиривание на катоде применяют наиболее часто, так как количество выделяющегося на катоде водорода в два раза больше, чем количество выделяющегося на аноде кислорода, поэтому обезжиривание на катоде происходит с большей скоростью. В качестве анода при катодном обезжиривании используют никелированную или нержавеющую сталь. Электрохимическое обезжиривание деталей из меди, цинка, алюминия и их сплавов осуществляется только на катоде. Недостатком процесса катодного обезжиривания является наводороживание стальных деталей вследствие диффузии выделяющегося водорода в поверхностный слой металла. Это вредно сказывается на механических свойствах закаленных и высокопрочных сталей, которые приобретают хрупкость. Поэтому стальные пружины, тонкие упругие пластины и тонкостенные детали (до 1 мм) обезжиривают только на аноде. Для ослабления наводороживания применяют комбинированную обработку - сначала обезжиривание на катоде, затем на аноде. Однако при этом упругие свойства металла не всегда восстанавливаются.

При анодном обезжиривании в качестве катода применяют сталь. При перемене полярности электродов продолжительность обработки деталей на аноде обычно в несколько раз больше, чем на катоде.

При электрохимическом обезжиривании поверхность деталей очищается быстрее, чем при химическом. Однако эффективность электрохимического обезжиривания деталей сложной формы ниже, чем при химическом способе. Поэтому если поверхность деталей значительно загрязнена маслами и жирами, то применяют предварительное химическое, а затем электрохимическое обезжиривание. Продолжительность обработки зависит от степени загрязнения и применяемой плотности тока. Не допускается длительное ведение процесса, так как это приводит к насыщению деталей водородом и потемнению поверхности.

В качестве электродов завешивают листы никелированного железа. В случае необходимости, например при обезжиривании деталей с местной изоляцией парафиновыми сплавами. электролитом можно пользоваться без подогрева.

Для получения хороших результатов необходимо соблюдение следующих правил.

1. Не допускать длительной передержки процесса, так как это приходит к насыщению деталей водородом и потемнению поверхности.

2. Тонкостенные стальные каленые детали, например пружины всех видов, следует обезжиривать лишь на аноде для устранения насыщения водородом.

3. Детали из меди и ее сплавов обезжиривать только на катоде, так как при анодном процессе детали оксидируются и чернеют.

4. Перед обезжириванием с подвесок должны быть стравлены такие покрытия, как цинк, олово, свинец и хром, загрязняющие электролит при их растворении.

5. С поверхности электролита должна систематически удаляться пена жиров и масел.

**3. Какова продолжительность электролитического осаждения слоя меди толщиной 25 мкм из медно-цианистых ванн при плотности катодного тока iк = 3,0 А/дм2 и выхода по току Вт = 75%?**

По закону Фарадея

m = g∙I∙t∙Вт

m = V∙ρ = l∙s∙ρ → l∙s∙ρ = g∙I∙t∙Вт

t = (l∙s∙ρ)/(g∙I∙t∙Вт) I/S = D

t = (l∙ρ)/(g∙D∙Вт)

ρ(Cu) = 8,9г/см3 g Cu = 1,185г/А∙ч

l = 25 мкм = 2,5∙10 см -3 D = 0,03A/см2

t = 2,5∙10-3∙8,9/(1,185∙0,03∙0,075) = 0,83час = 50мин

**Список литературы**

1. Справочное руководство по гальванотехнике. Перев. с нем. Изд-во «Металлургия», 1972, с. 424.
2. Черкез М. Б., Богорад Л. Я. Хромирование. Изд. 4-е, перераб. и доп. Л., «Машиностроение» (Ленингр. Отд. - ние), 1978.
3. Краткий справочник гальванотехника. Ямпольский А.М., Ильин В. А., «Машиностроение», 1972 г. 224 стр. Табл. 103. Илл. 44. Библ. 32 назв.
4. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытие. Теория и практика. – Л.: Химия, 1990 – 288 с.: ил.
5. Коротин А. И. Технология нанесения гальванических покрытий: Учеб. пособие. – М.: Высш. Шк., 1984. – 200 с., ил.

6. Флёров В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1976.