

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

---

С. Ю. Киреев

# ИННОВАЦИОННЫЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Учебное пособие

Пенза  
Издательство ПГУ  
2022

УДК 66.087.7

К43

**Р е ц е н з е н т ы:**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры  
«Технологии электрохимических производств»  
Ивановского государственного химико-технологического  
университета  
*А. В. Балмасов;*

доктор технических наук, профессор кафедры  
«Технологии и оборудование химических, нефтегазовых  
и пищевых производств» Саратовского государственного  
технического университета имени Ю. А. Гагарина  
*Н. Д. Соловьева*

**Киреев, Сергей Юрьевич.**

К43

Инновационные режимы электролиза : учеб. пособие /  
С. Ю. Киреев. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2022. – 110 с.

ISBN 978-5-907600-01-0

Рассматриваются различные режимы электролиза, предполагающие использование постоянного тока, асимметричного переменного тока квазисинусоидальной формы, униполярных и реверсивных импульсов тока и потенциала прямоугольной формы. Используются также собственные разработки автора, полученные при выполнении научно-исследовательских работ в области электрохимического формирования гальванических покрытий металлами и сплавами с использованием стационарного и нестационарного режимов электролиза.

Издание подготовлено на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета и предназначено для обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология».

**УДК 66.087.7**

**ISBN 978-5-907600-01-0**

© Пензенский государственный  
университет, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                                                                                                        | 5  |
| Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ<br>ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ТОКА<br>ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ .....                                                                     | 8  |
| 1.1. Основные понятия и определения .....                                                                                                                                                            | 8  |
| 1.2. Расчет выхода по току металла при использовании<br>различных режимов электролиза .....                                                                                                          | 10 |
| 1.2.1. Стационарный электролиз .....                                                                                                                                                                 | 10 |
| 1.2.2. Нестационарный режим .....                                                                                                                                                                    | 14 |
| 1.2.3. Методы определения общего количества электричества,<br>пропущенного через электрохимическую систему .....                                                                                     | 22 |
| 1.2.4. Методы определения количества электричества,<br>пошедшего только на фарадеевские процессы.....                                                                                                | 36 |
| Глава 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ<br>ПОСТОЯННОГО ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ<br>МЕТАЛЛОВ. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ<br>ОПАСНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА .....                           | 44 |
| Глава 3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ<br>С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО<br>ТОКА СИНУСОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ .....                                                                       | 51 |
| 3.1. Установки для получения асимметричного переменного тока ....                                                                                                                                    | 51 |
| 3.2. Теоретическое обоснование возможности интенсификации<br>процесса электроосаждения металлов при использовании<br>переменного тока .....                                                          | 59 |
| 3.3. Исследование влияния асимметричного переменного тока<br>на процессы электроосаждения различных металлов.....                                                                                    | 70 |
| Глава 4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ<br>С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСОВ ТОКА<br>ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ .....                                                                                         | 73 |
| 4.1. Установки для получения импульсного тока прямоугольной<br>формы .....                                                                                                                           | 73 |
| 4.2. Теоретические аспекты влияния импульсов тока<br>прямоугольной формы на процессы электрохимического<br>осаждения металлов и сплавов (гальваностатический режим<br>импульсного электролиза) ..... | 77 |
| 4.3. Электроосаждение металлов с использованием импульсов<br>тока прямоугольной формы .....                                                                                                          | 86 |
| Глава 5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ<br>С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСОВ ПОТЕНЦИАЛА<br>ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ (ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ<br>РЕЖИМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА) .....                            | 88 |

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1. Теоретические аспекты влияния импульсов потенциала<br>прямоугольной формы на процессы электрохимического<br>осаждения металлов и сплавов .....                        | 88  |
| 5.2. Особенности методики проведения процессов<br>с использованием потенциостатического режима импульсного<br>электролиза в лабораторных условиях и в промышленности ..... | 95  |
| 5.3. Электроосаждение металлов с использованием импульсов<br>потенциала прямоугольной формы .....                                                                          | 102 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....                                                                                                                                                            | 106 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                                                                                     | 108 |

## ВВЕДЕНИЕ

На современном уровне развития машиностроения и приборостроения одним из важнейших видов обработки является формирование на поверхности изделий покрытий металлами и сплавами. Для этого применяют различные методы, например, диффузионные, вакуумные, плазменные, а также нанесение гальваническим способом и погружением в расплав. Более толстые покрытия (создание многослойных материалов различного значения) наносят прокаткой, сваркой взрывом и другими методами.

Электрохимические методы нанесения покрытий имеют ряд преимуществ перед остальными методами, связанными с возможностью управления процессом, его автоматизации. Изменяя технологические параметры процесса, можно в значительной степени влиять на физико-механические и химические свойства получаемых покрытий. Следует отметить, что данные свойства будут отличаться от свойств металлов и сплавов, полученных металлургическим путем. Данное обстоятельство позволяет в значительной степени расширить области применения покрытий металлами и сплавами.

Александр Михайлович Озеров с соавторами в монографии «Нестационарный электролиз» (1972) приводят основные направления развития гальванотехники:

1. Интенсификация процесса электроосаждения металлов и сплавов. Повышение плотности тока достигается перемешиванием электролита, магнитогидродинамической обработкой, вибрацией катода, применением ультразвука и переменного магнитного поля, барботированием и др.

2. Повышение качества гальванических покрытий, управление их свойствами за счет изменения состава электролита. Разрабатывались комплексные электролиты, обладающие высокой рассеивающей и кроющей способностью и позволяющие работать при высоких рабочих плотностях тока. Исследовалось влияние различных добавок, в том числе комплексных (смачивающих, выравнивающих, антипиттинговых, блескообразующих, снижающих внутренние напряжения в покрытии и др.).

3. Изменение режима электрического питания гальванической ванны. Изменяя форму и параметры поляризующего тока, можно в значительной степени влиять на состав покрытий, их качество, а также управлять их физико-механическими свойствами.



Рис. 1. Александр Михайлович Озеров (1916–1998) – д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники России, проработал в Волгоградской государственной архитектурно-строительной академии со дня ее основания (в СССР это был институт инженеров городского хозяйства), с сентября 1952 г.

Однако параметры электрического тока оказывают влияние на состав и свойства покрытий совместно с другими параметрами процесса (состав электролита, температура, гидродинамические условия, геометрия ячейки и электродов, наличие добавок и примесей и т.д.). Для эффективного управления процессом необходимо исследовать взаимосвязь этих параметров с параметрами поляризуемого переменного тока.

Доказательством перспективности перечисленных направлений в электрохимии является неугасаемый интерес к нестационарным режимам. Это подтверждается значительным количеством публикаций по данной тематике как в России (РИНЦ), так и за рубежом (SCOPUS, Web of Science).

Авторами отмечаются следующие преимущества нестационарного электролиза:

1. Улучшение свойств формируемых катодных осадков (снижение пористости, шероховатости и переходного электрического сопротивления; повышение пластичности, твердости, электропроводности, износостойкости), а также возможность управлять этими свойствами в широком диапазоне значений.

2. Формирование покрытий сплавами, состав и структура которых не может быть получена при использовании стационарного электролиза.

3. Повышение кроющей способности и, как следствие, получение равномерного покрытия на сложнопрофильных деталях.

4. Возможность формирования качественных покрытий металлами из простых электролитов без сложных композиций добавок, что упрощает обслуживание ванны и контроль за процессом.

## 5. Интенсификация процесса.

Актуальным направлением в области нестационарного электролиза является совершенствование технологии формирования гальванических покрытий металлами и сплавами с использованием различных режимов импульсного электролиза, заключающееся в разработке приборной базы и методик промышленной реализации данных режимов на деталях сложной конструкции и больших размеров.

# Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ТОКА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

## 1.1. Основные понятия и определения

Первые опыты по электролизу переменным током проведены де ла Ривом (рис. 1.1) в 1837–1838 гг. Он обнаружил электролитическое действие переменного тока, проводя электролиз раствора серной кислоты с платиновыми электродами, на поверхности которых образовывалась чернь. Однако в XIX в. такие исследования были единичными и часто давали противоречивые результаты из-за слабого развития приборной базы по генерации и регистрации переменных токов.



Рис. 1.1. Артур Огюст де ла Рив  
(Rive Arthur Auguste de La, де ла Рив)  
(09.10.1801–27.11.1873) – швейцарский  
физик и политический деятель.  
В 1823 г. стал профессором общей физики,  
в 1825 – профессором экспериментальной  
физики и руководителем кафедры  
(в 1823–1836 – секретарь Академии,  
в 1837–1840 и 1843–1844 – ректор)

Достаточно активно электрохимическое осаждение металлов и сплавов с использованием переменного тока начали исследовать и применять со второй половины XX в. За всю историю развития данного направления, благодаря техническому прогрессу и огромному научному и практическому интересу, в электрохимии используется переменный поляризующий ток различных видов, форм и параметров.

В соответствии с ГОСТ Р 52002–2003 следует различать следующие виды поляризующего тока:

- **постоянный (электрический) ток** – электрический ток, не изменяющийся во времени;
- **переменный ток** – электрический ток, изменяющийся во времени.



В гальванотехнике из всех разновидностей переменного тока наиболее часто используются **периодический электрический ток** – электрический ток, мгновенные значения которого повторяются через равные интервалы времени в неизменной последовательности, и **программный поляризующий ток**, параметры которого задаются определенными функциями в течение всего процесса.

Для классификации видов периодического электрического тока можно предложить несколько критериев:

1. **По виду функции**  $I = f(\tau)$  или  $E = f(\tau)$  (где  $I$  – сила тока;  $E$  – потенциал электрода;  $\tau$  – время) используют: **синусоидальный ток** – периодический электрический ток, являющийся синусоидальной функцией времени; а также токи других форм (синусоидальной с отсечкой, прямоугольной, пилообразной, треугольной и др.), формирование последних стало возможным благодаря развитию полупроводниковой техники.

2. **По возможности изменения направления: однонаправленный (электрический) ток** – электрический ток, не изменяющий своего направления (в литературе часто такой ток называют **униполярным**) и **реверсированный (биполярный) ток**, представляющий собой совокупность прямых и обратных импульсов, следующих друг за другом. В свою очередь, если амплитудные значения силы тока ( $I_{\max}$ ) или потенциала электрода ( $E_{\max}$ ) в прямом и обратном импульсах равны (по модулю), то такой ток называют **симметричным**. Ток, значения  $I_{\max}$  или  $E_{\max}$  которого различны в прямом и обратном импульсах, называют **асимметричным**.

Следует отметить, что в ГОСТ Р 52002–2003 и в ранее применяемом ГОСТ 19880–74 не приводится определение импульсного тока, однако в этих документах есть формулировка **импульса электрического тока** – электрический ток, длящийся в течение интервала времени, малого по сравнению с рассматриваемым интервалом времени. Таким образом, электрический ток, представляющий собой совокупность импульсов тока, прерываемых паузами и/или импульсами обратного тока, можно назвать **импульсным током**.

Для периодического электрического тока применимы следующие основные параметры:

- **период (электрического тока)** – наименьший интервал времени, по истечении которого мгновенные значения периодического электрического тока повторяются в неизменной последовательности;

- **частота (электрического тока)** – величина, обратная периоду электрического тока;
- **действующее значение (периодического электрического) тока** – среднеквадратичное значение периодического электрического тока за период;
- **постоянная составляющая (периодического электрического тока)** – среднее значение периодического электрического тока за период;
- **переменная составляющая (периодического электрического тока)** – разность мгновенных значений периодического электрического тока и его постоянной составляющей.

Для импульсного тока прямоугольной формы одной из важнейших характеристик (наряду с амплитудными значениями силы тока или потенциала электрода, длительностью прямого, обратного импульсов и паузы) является **скважность** ( $S$ ) – отношение длительности периода к длительности импульса:

$$S = \frac{T}{\tau} = \frac{1}{f \cdot \tau},$$

где  $S$  – скважность;  $T$  – длительность периода;  $\tau$  – длительность импульса;  $f$  – частота.

Величина, обратная скважности – **коэффициент заполнения**.

## 1.2. Расчет выхода по току металла при использовании различных режимов электролиза

### 1.2.1. Стационарный электролиз

#### Катодные процессы

Масса или объем вещества, претерпевшего на поверхности электрода электрохимическое превращение (окисление или восстановление), в соответствии с законом Фарадея (рис. 1.2), прямо пропорциональны количеству пропущенного электричества:

$$m = \frac{A \cdot Q}{n \cdot F},$$

$$V = \frac{V_M \cdot Q}{n \cdot F},$$

где  $m$  – масса;  $V$  – объем;  $A$  – атомная масса;  $V_M$  – молярный объем газа при н.у.;  $Q$  – количество электричества;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электрохимическом акте;  $F$  – постоянная Фарадея.

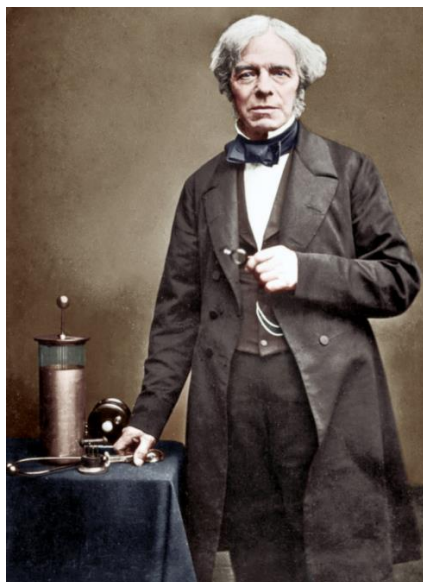
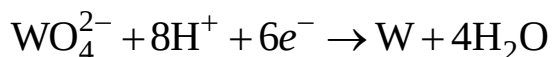
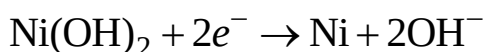
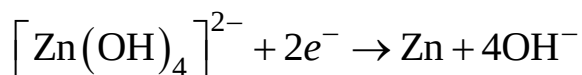
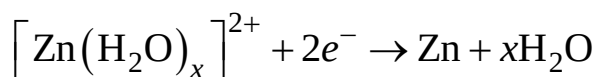


Рис. 1.2. Майкл Фарадей – английский физик-экспериментатор и химик. Член Лондонского королевского общества (1824) и множества других научных организаций, в том числе иностранный почетный член Петербургской академии наук (1830)

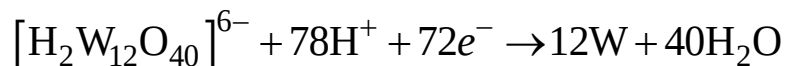
Данные выражения справедливы для тех случаев, когда на поверхности электрода протекает только один процесс, связанный с переносом электронов. При протекании нескольких параллельных процессов, на которые расходуется электричество, вводится понятие «выход вещества по току», которое учитывает долю тока, затраченную на исследуемый процесс.

Так, на поверхности катода одновременно, но, естественно, с различной скоростью могут протекать следующие процессы:

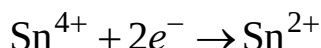
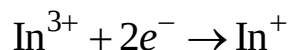
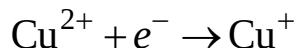
1) восстановление ионов некоторых металлов (из аквакомплексов или из других комплексных соединений, а также из анионов) до металлического состояния:



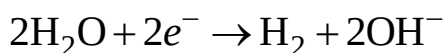
или более точно



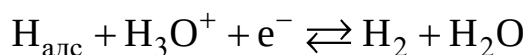
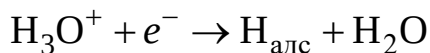
2) восстановление ионов металла до промежуточной степени окисления:



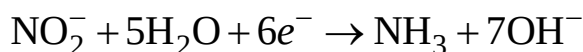
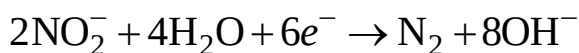
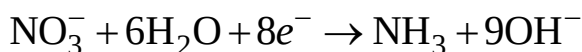
3) восстановление молекул воды:



4) восстановление ионов водорода (гидроксония):



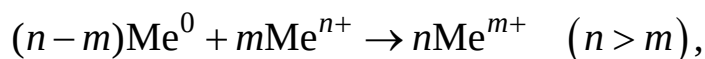
5) восстановление молекул и частиц, которые могут присутствовать в растворе в качестве добавок или примесей:



Протекание всех вышеперечисленных процессов требует определенного количества электричества, для учета которого и введено понятие «выход по току».

Наиболее часто выход по току металла определяют гравиметрическим способом, по разности масс образца до и после процесса.

Однако помимо перечисленных процессов на поверхности электрода могут протекать и процессы, не связанные с пропущенным через систему электричеством. Например, растворение металла с поверхности катода за счет реакции репропорционирования:



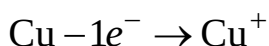
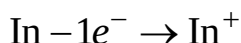
а также за счет электрохимической коррозии с неэквипотенциальной поверхности электрода.

Таким образом, измеряемая масса покрытия (как разность массы образца до и после процесса осаждения) представляет собой разность масс осажденного металла и растворенного по различным механизмам. Использовать данное значение массы для расчета выхода по току металла не совсем корректно. В связи с этим целесообразно ввести термин «кажущийся катодный выход по току металла».

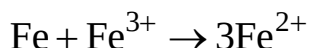
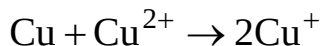
### Анодные процессы

При протекании процессов анодного растворения металлов наблюдаются значения анодного выхода по току, превышающие 100 %. Данное обстоятельство объясняется рядом причин:

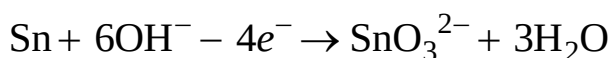
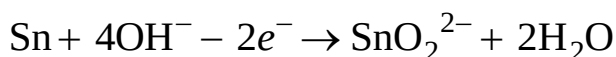
- растворение металла до промежуточных значений степени окисления:



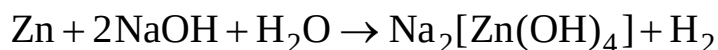
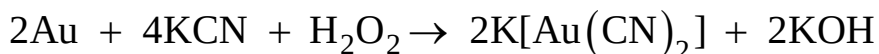
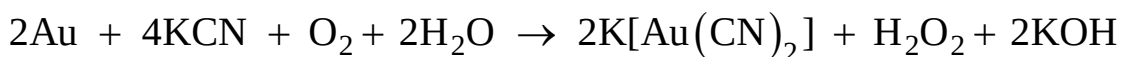
- растворение металла за счет репропорционирования:



- растворение металла электрода за счет участия растворителя в элементарных стадиях:



- химическое растворение металла покрытия с поверхности электрода:



- растворение металла за счет электрохимической коррозии, протекающей на неэквипотенциальной поверхности электрода.

### 1.2.2. Нестационарный режим

Применение реверсированного, переменного, а затем и импульсного токов в электрохимии привело к еще большим трудностям в нахождении величины выхода металла по току. За всю историю использования переменного тока в электрохимии было предложено достаточно большое количество различных методик расчетов, схем включения различных кулонометров, а также были предложены разновидности термина «выход металла по току» («выход металла по катодному току», «выход металла по эффективному значению тока», «выход металла по действующему значению тока»).

Для того чтобы разобраться в правильности применяемых терминов и выбрать единую методику расчета данной величины, необходимо привести определение термина «катодный выход по току», взятое из источников, авторитетность которых не подвергается сомнению.

Так, К. Феттер (рис. 1.3) приводит следующую формулировку: «Выход по току показывает долю тока (или количества электричества), которая расходуется на рассматриваемый электродный процесс». Причем выход по току всегда относится к определенной электродной реакции ( $ВТ_i$ ). Суммирование всех выходов по току должно дать 1 (100 %).

А. Л. Ротинян (рис. 1.4) приводит следующее определение ВТ: отношение массы практически претерпевшего превращение  $i$ -го вещества в результате прохождения определенного количества электричества к массе этого вещества, которая должна превратиться теоретически при прохождении того же количества электричества. Или, отношение количества электричества, теоретически необходимого для превращения определенной массы  $i$ -го вещества, к количеству электричества, затраченному на превращение этой же массы вещества практически.

Н. А. Костин отмечает, что понятие «катодный выход металла по току» должно учитывать только влияние вторичных и побочных реакций, протекающих на постоянном токе при разряде на катоде ионов металла, и не учитывает характеристику электрохимических реакций на катоде при поляризации его обратными импульсами. В связи с этим предлагается использовать «катодный выход металла по току», учитывающий влияние вторичных и побочных процессов в период прямых «катодных» импульсов, а также «выход по то-

ку всего процесса осаждения на катоде», учитывающий массу растворенного во время обратных импульсов тока металла, а также форму поляризующего тока.



Рис. 1.3. Клаус Юрген Феттер (1916–1974) – немецкий физик-химик, наиболее известный своим вкладом в кинетику электродов и выдающейся монографией «Электрохимическая кинетика»



Рис. 1.4. Александр Леонович Ротинян (1913–1991) – советский электрохимик, лауреат Государственной премии, д.т.н., профессор

Очевидно, что формулировка термина «катодный выход металла по току» должна быть единой и не должна зависеть от режима питания электрохимической системы, т.е. использование переменного или импульсного тока не должно вносить изменения или поправки в данную формулировку.

Несмотря на то, что Фарадей предложил выражения для взаимосвязи количества электричества и массы (объема) продукта электродной реакции для стационарного электролиза, использование данных законов возможно и для переменнотокowego режима электролиза, но с учетом доли тока, затраченной на нефарадеевские процессы.

При использовании переменного тока часть электричества затрачивается на процессы, не связанные с протеканием электродных реакций (перезарядка двойного электрического слоя), или на взаимно противоположные процессы (осаждение металла в катодный полупериод и его растворение в анодный).

Применение постоянного тока при электроосаждении металлов и сплавов позволяет использовать применительно к электродам следующую терминологию: «катод» и «анод». Использование реверсированного или переменного токов, когда часть времени через электрод ток идет в одном направлении, а часть времени – в другом, не позволяет использовать данную терминологию применительно к электродам.

Изменение направления протекания тока приводит к тому, что часть времени периода электрод является катодом, а часть – анодом. Таким образом, использовать эти термины для режимов электролиза с реверсом тока не совсем правильно. Решением данной проблемы может быть использование стандартной терминологии, принятой в электрохимической кинетике, а именно: рабочий электрод (электрод, на поверхности которого исследуются процессы), вспомогательный электрод (электрод, необходимый для поляризации рабочего электрода), электрод сравнения (электрод, необходимый для измерения потенциала рабочего электрода во время протекания электрохимического превращения).

Таким образом, наиболее правильно использовать следующий термин: **выход по току на рабочем электроде**. Причем в случае экспериментального исследования зависимости выхода по току от различных факторов, речь идет о кажущемся значении выхода по току. Масса рабочего электрода при электролитическом формировании покрытия металлом или сплавом представляет собой разность масс электровосстановленного металла и массы металла, растворенного за счет диспропорционирования и коррозии, а также за счет анодной поляризации (в случае реверсированного режима).

Изменение потенциала во времени, а также направления протекания тока через электрохимическую систему приводит к тому, что часть электричества тратится на перезарядку двойного электрического слоя (ДЭС). Для изменения электродного потенциала необходимо количество электричества, равное

$$dq = C \cdot d\phi,$$



где  $q$  – количество электричества;  $C$  – емкость двойного электрического слоя;  $d\varphi$  – изменение электродного потенциала.

Учитывая, что

$$i = \frac{q}{\tau},$$

где  $i$  – сила тока;  $\tau$  – время, получим

$$i_3 = \frac{dq}{d\tau} = C \cdot \left| \frac{d\varphi}{d\tau} \right|. \quad (1.1)$$

Таким образом, чем значительнее изменение потенциала во времени ( $\frac{d\varphi}{d\tau}$ ), а также емкость двойного электрического слоя, тем выше ток зарядки ДЭС ( $i_3$ ).

Анализ уравнения (1.1) показывает, что на величину тока зарядки ДЭС оказывает влияние как состояние поверхности электрода и приэлектродной области раствора, так и режим питания электрохимической системы. Для прямоугольных импульсов изменение потенциала во времени из-за крутого переднего фронта будет больше, чем при использовании синусоидального переменного тока или тока других форм. С другой стороны, при использовании прямоугольных импульсов эффективность использования тока в импульсе будет выше, так как при такой форме импульсов потенциал электрода практически мгновенно достигает значения, при котором начинается осаждение металла или сплава необходимого состава.

Рассмотрим на конкретном примере, в частности на процессе электроосаждения индия из кислого тартратного электролита. Из потенциодинамической поляризационной кривой (80 мВ/с) (рис. 1.5) можно определить диапазон значений электродных потенциалов, при которых возможно получение покрытий индием хорошего качества и с высоким выходом по току (заштрихованная область). Смещение потенциала электрода в более отрицательную область приводит к ухудшению качества гальванических покрытий вплоть до образования порошкообразного металла, появлению подгара и дендритов, а также к значительному снижению выхода по току.

Формирование гальванических покрытий с использованием переменного тока квазисинусоидальной формы не позволяет эффективно использовать весь ток в прямом импульсе на процесс выделения металла, что объясняется пологими передним и задним фронтами нарастания и спада потенциала (рис. 1.6).

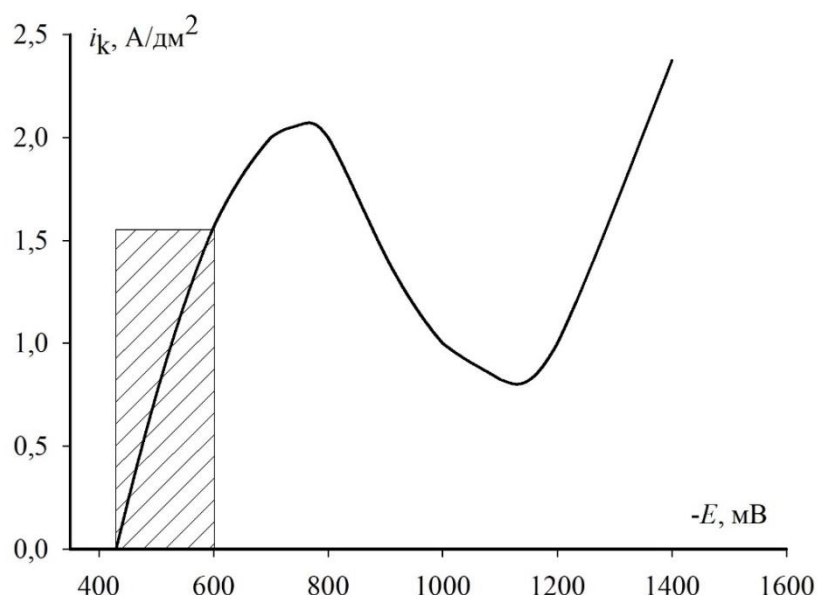


Рис. 1.5. Потенциодинамическая (80 мВ/с) поляризационная кривая электровосстановления ионов индия (III) из кислого тартратного электролита

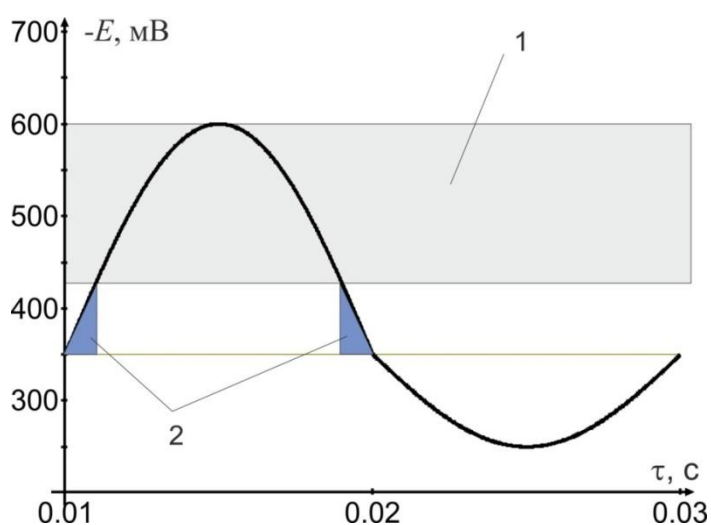


Рис. 1.6. Соотношение между количеством «использованного» и «неиспользованного» электричества при применении квазисинусоидального асимметричного тока для электроосаждения индия из кислого тартратного электролита (1 – диапазон значений потенциалов, в котором возможен разряд ионов индия (III), 2 – области прямого импульса, в которых не наблюдается осаждение индия)

Использование прямоугольных импульсов потенциала приводит к тому, что практически все время прямого импульса потенциал электрода находится в области значений, при которых возможен

разряд данных ионов с максимальным выходом по току и удовлетворительного качества (рис. 1.7).

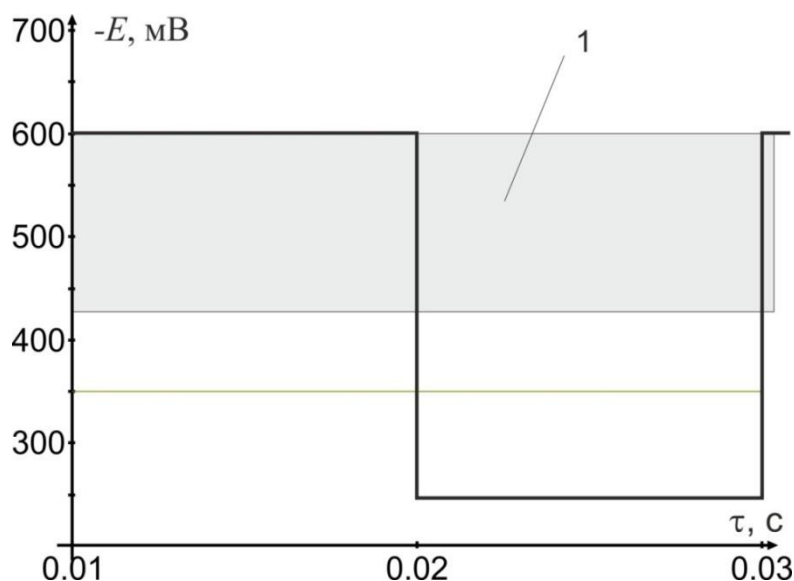


Рис. 1.7. Соотношение между количеством «использованного» и «неиспользованного» электричества при применении импульсов потенциала прямоугольной формы (1 – диапазон значений потенциалов, в котором возможен разряд ионов индия (III))

Таким образом, при использовании переменного тока синусоидальной, квазисинусоидальной, треугольной, прямоугольной, пилообразной и других форм доля тока, пошедшая непосредственно на нужный процесс, зависит от ряда факторов, в том числе от частоты, формы напряжения, амплитудного значения напряжения в импульсе.

А. Н. Батищев в своих работах приводит методики расчета истинных катодного и анодного выходов по току, которые учитывают отдельно количество электричества, пошедшее на осаждение металла в катодный полупериод, и количество электричества, пошедшее на растворение металла в анодный полупериод. Однако данные методики основываются на предположении, что истинные катодный и анодный выходы по току не зависят от плотности тока, что противоречит теоретическим и практическим основам электрохимии.

Рассчитать выход по току металла в катодный и анодный полупериоды в отдельности не представляется возможным. При включении тока в системе начинают протекать процессы, которые стремятся к достижению стационарного или квазистационарного состояния. Таким образом, в первые полупериоды соотношение

между количеством электричества, пошедшего на выделение металла, на выделение водорода, а также на другие параллельные процессы, будет иным по сравнению с полупериодами после достижения квазистационарного состояния.

Обобщая вышеизложенное, для расчетов выхода по току следует различать:

1) общее количество электричества, пропущенное через электрохимическую систему ( $Q_{\text{общ}}$ );

2) количество электричества, пошедшее на фарадеевские процессы ( $Q_{\text{ф}}$ ).

Таким образом, используя две разные величины количества электричества в выражении для расчета выхода по току, получаем значения:

1) выхода по общему току (или общему количеству электричества)  $i$ -го вещества на рабочем электроде ( $ВТ_{\text{общ}}$ ):

$$ВТ_{\text{общ}} = \frac{mnF}{MQ_{\text{общ}}} = \frac{m}{kQ_{\text{общ}}}; \quad (1.2)$$

2) выхода по фарадеевскому току (или количеству электричества, пошедшему на фарадеевские процессы)  $i$ -го вещества на рабочем электроде ( $ВТ_{\text{ф}}$ ):

$$ВТ_{\text{ф}} = \frac{mnF}{MQ_{\text{ф}}} = \frac{m}{kQ_{\text{ф}}}, \quad (1.3)$$

где  $m$  – масса вещества, претерпевшая на электроде электрохимическое превращение;  $n$  – число электронов, принимающее участие в элементарном электрохимическом акте;  $F$  – постоянная Фарадея;  $M$  – молярная масса вещества;  $\tau$  – время процесса;  $k$  – электрохимический эквивалент вещества ( $k = \frac{M}{nF}$ ).

Как следует из формул 1.2 и 1.3, вся сложность в нахождении значения выхода по току рассматриваемого процесса заключается в нахождении  $Q_{\text{общ}}$  и  $Q_{\text{ф}}$ .

В работах А. Н. Батищева обосновывается использование для расчета катодного выхода по току металла действующего значения силы тока ( $I_{\text{д}}$ ) – среднеквадратичное значение периодического электрического тока за период, равное

$$I_{\text{д}} = \sqrt{\frac{\int_0^{T/2} (I_{\text{max}}^k)^2 \cdot \sin^2(\omega\tau) d\tau + \int_0^{T/2} (I_{\text{max}}^a)^2 \cdot \sin^2(\omega\tau) d\tau}{T}},$$

где  $I_{\text{max}}^k$  – амплитудное значение силы тока в катодный полупериод, А;  $I_{\text{max}}^a$  – амплитудное значение силы тока в анодный полупериод, А;  $T$  – длительность периода, с;  $\omega$  – угловая частота, численно равна числу периодов колебаний за  $2\pi$  с ( $\omega = 2\pi f$ , где  $f$  – частота, Гц).

Имеется методика расчета ВТ металла с использованием реверсивного тока, основанная на использовании среднего значения силы тока (плотности тока), которое находится следующим образом:

$$I_{\text{ср}} = \frac{I_k \cdot \tau_k - I_a \cdot \tau_a}{\tau_k + \tau_a}.$$

Среднее значение плотности тока на рабочем электроде за период может быть использовано только для нахождения количества полученного на поверхности электрода продукта, а также средней скорости процесса (например, массы или толщины гальванического покрытия металлом в единицу времени), при следующих условиях:

1) выход по току определяемого вещества в катодный и анодный полупериоды одинаковы и близки (в идеале равны) к 100 %;

2) изучаемые процессы протекают во взаимно противоположных направлениях (например, восстановление и растворение металла до той же степени окисления, из которой шел процесс восстановления).

Физический смысл понятия «выход по току» заключается в доле тока (количества электричества), которое пошло на интересующий нас процесс, от общего тока (количества электричества), прошедшего через электрохимическую систему. Данная формулировка не позволяет использовать ни среднее, ни действующее, ни какое-либо другое значение силы тока (количества электричества).

Необходимость расчетов с использованием среднего, действующего или эффективного токов была продиктована отсутствием приборной базы для регистрации общего количества электричества, пропущенного через электрохимическую систему.

Сравнивать значения  $ВТ_{общ}$  для какого-либо вещества, полученного с использованием переменного тока при различных условиях (концентрация и природа компонентов, амплитуда тока или потенциала), можно только при условии, что доля тока, пошедшая на нефарадеевские процессы, в рассматриваемых случаях постоянна.

Изменение какого-либо параметра процесса (например, частоты скважности, формы тока) может привести не только к перераспределению тока между несколькими параллельными фарадеевскими процессами, но и к перераспределению тока между фарадеевскими и нефарадеевскими (например, заряд-разряд двойного электрического слоя) процессами. Это обстоятельство не позволяет сделать обоснованный вывод о влиянии изменения рассматриваемого параметра на выход вещества по току, особенно если это касается математического моделирования процесса.

Для решения данной проблемы можно предложить использовать для расчета выхода вещества по току не **общее количество электричества**, а **количество электричества, пошедшее только на фарадеевские процессы**.

### **1.2.3. Методы определения общего количества электричества, пропущенного через электрохимическую систему**

Для определения количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему ( $Q$ ), при условии изменения силы тока в течение процесса, необходимо произвести интегрирование зависимости силы тока ( $I$ ) от времени ( $\tau$ ):

$$Q = \int_0^{\tau} I d\tau,$$

для чего было предложено множество различных методов, которые можно разделить на несколько основных групп:

- 1) аналитические;
- 2) электромеханические;
- 3) электронные.

Рассмотрим более подробно эти методы.

## Аналитические методы

Группа **аналитических** методов, с помощью которых количество электричества определяется математически, может быть использована в случае, если форма тока в прямом и обратном импульсах повторяется в течение всего процесса и ее можно описать с помощью какой-либо функции. Например, для тока, форма которого приведена на рис. 1.8, общее количество электричества будет равно

$$Q_{\text{общ}} = n \cdot \left( \int_0^{\pi} I_{\text{max}}^k \cdot \sin(\omega\tau) d\tau + \int_{\pi}^{2\pi} I_{\text{max}}^a \cdot \sin(\omega\tau) d\tau \right), \quad (1.4)$$

где  $n$  – число периодов за все время проведения процесса.

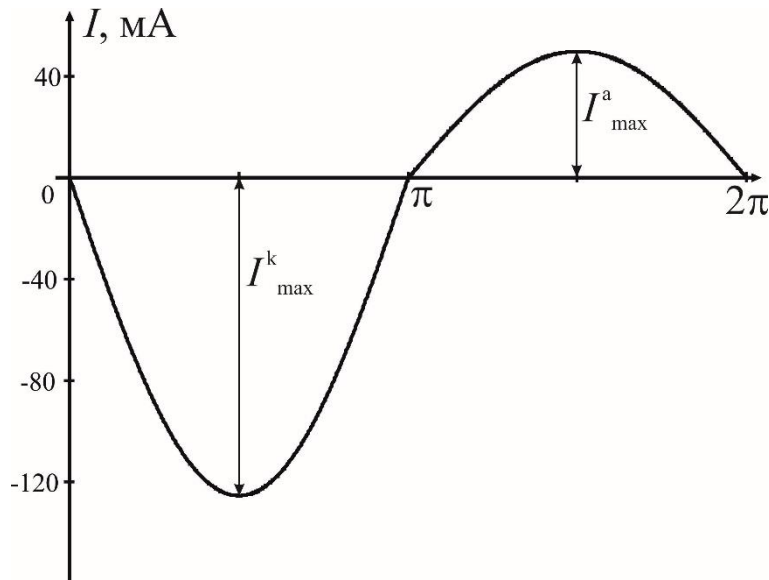


Рис. 1.8. Форма асимметричного квазисинусоидального тока

Причем

$$n = \tau \cdot f,$$

где  $\tau$  – время проведения процесса, с;  $f$  – частота переменного тока, Гц.

Для тока, форма которого представлена на рис. 1.9, общее количество электричества будет равно

$$Q_{\text{общ}} = n \cdot \left( \int_{x_1}^{\pi} I_{\text{max}}^k \cdot \sin(\omega\tau) d\tau + \int_{x_2}^{2\pi} I_{\text{max}}^a \cdot \sin(\omega\tau) d\tau \right).$$

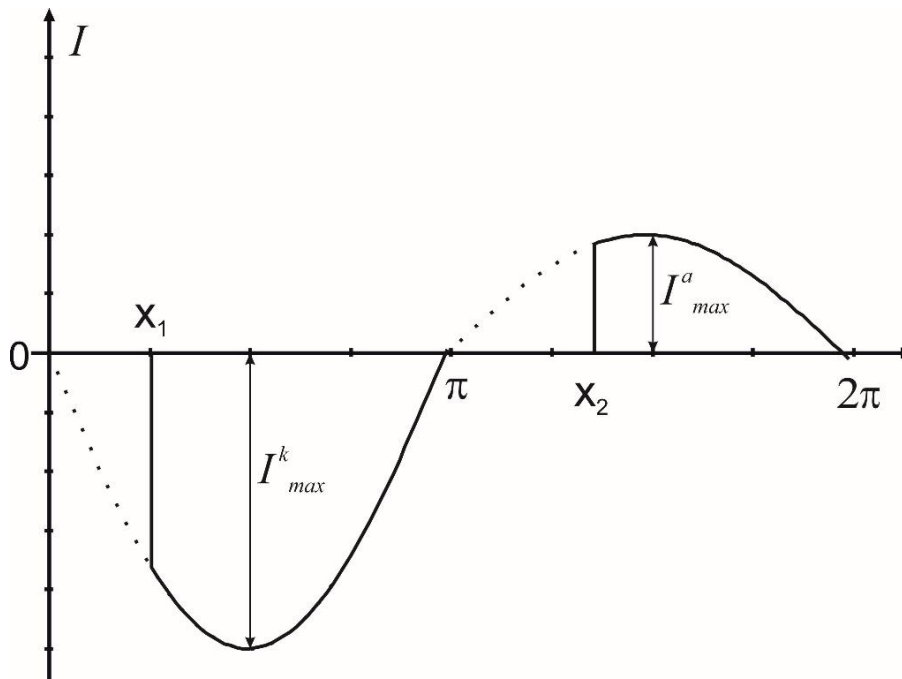


Рис. 1.9. Форма асимметричного квазисинусоидального переменного тока с отсечкой

Для тока, форма которого представлена на рис. 1.10, общее количество электричества будет равно

$$Q_{\text{общ}} = n \cdot \left( \int_0^{2\pi} \left| I_{\text{пост}} + I_{\text{пер}}^{\text{пер}} \cdot \sin(\omega\tau) \right| d\tau \right).$$

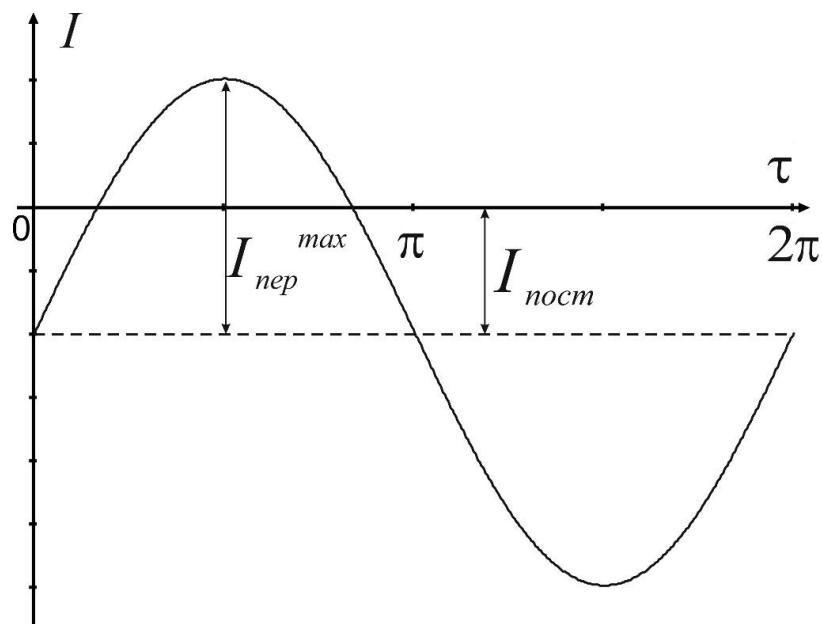


Рис. 1.10. Форма асимметричного синусоидального переменного тока, получаемая «наложением переменного тока на постоянный»



Используя соответствующее программное обеспечение, можно с высокой точностью рассчитать общее количество электричества, прошедшее через электрохимическую ячейку.

Для переменного тока с постоянной составляющей при условии  $I_{\text{пост}} < I_{\text{пер}}^{\text{max}}$  нахождение количества электричества в катодный и анодный полупериоды в отдельности сопряжено с проблемой установления длительности катодного и анодного полупериодов. Данные параметры находятся в зависимости от частоты переменного тока, амплитудного значения силы переменного тока и силы постоянного тока. Для расчета количества электричества необходимо интегрировать зависимость силы тока во времени:

$$I = I_{\text{пост}} + I_{\text{пер}}^{\text{max}} \cdot \sin(\omega\tau).$$

Для более удобного анализа данной функции, в частности для определения длительности периода, необходимо, чтобы данная зависимость выходила из начала координат (рис. 1.11). Для этого необходимо осуществить сдвиг зависимости по оси времени на некоторую величину  $\gamma$ . Выражение зависимости при этом примет вид

$$I = I_{\text{пост}} + I_{\text{пер}}^{\text{max}} \cdot \sin(\omega(\tau - \gamma)).$$

Из данного выражения можно найти  $\gamma$  (при условии, что  $I = 0$  при  $\tau = 0$  ( $I(0) = 0$ )):

$$0 = I_{\text{пост}} + I_{\text{пер}}^{\text{max}} \cdot \sin(\omega(0 - \gamma)),$$

$$I_{\text{пост}} = I_{\text{пер}}^{\text{max}} \cdot \sin(\omega \cdot \gamma),$$

$$\sin(\omega \cdot \gamma) = \frac{I_{\text{пост}}}{I_{\text{пер}}^{\text{max}}},$$

$$\omega \cdot \gamma = \arcsin\left(\frac{I_{\text{пост}}}{I_{\text{пер}}^{\text{max}}}\right),$$

$$\gamma = \frac{\arcsin\left(\frac{I_{\text{пост}}}{I_{\text{пер}}^{\text{max}}}\right)}{\omega}.$$

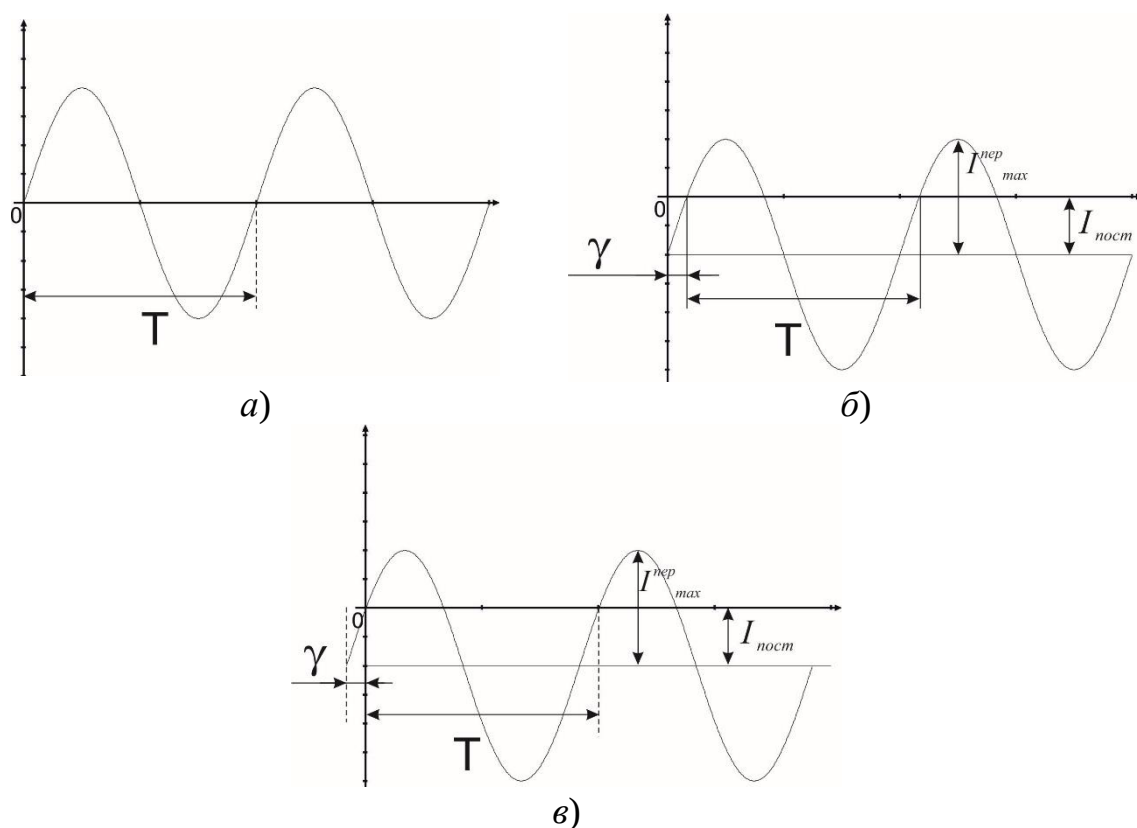


Рис. 1.11. Демонстрация сдвига зависимости ток-время на величину  $\gamma$  для графического установления длительности периода:  
 а – синусоидальный ток без смещения;  
 б, в – синусоидальный ток с постоянной составляющей

Следует обратить внимание на тот факт, что условие, при котором производился вывод –  $I(0) = 0$ , т.е. при  $I_{\text{пост}} \leq I_{\text{пер}}^{\text{max}}$ .

При  $I_{\text{пост}} > I_{\text{пер}}^{\text{max}}$

$$\gamma = \frac{\arcsin\left(\frac{I_{\text{пост}} - I_{\text{пер}}^{\text{max}}}{I_{\text{пер}}^{\text{max}}}\right)}{\omega}.$$

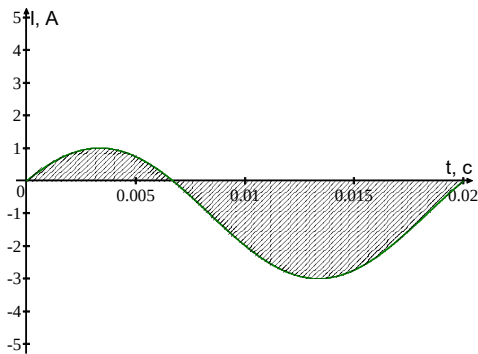
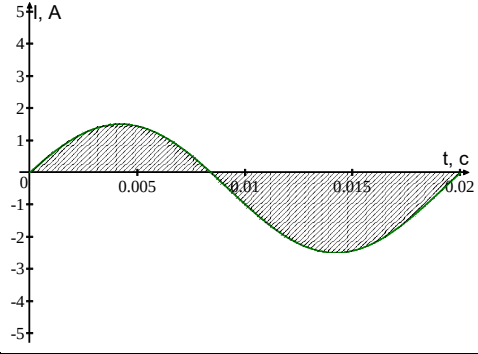
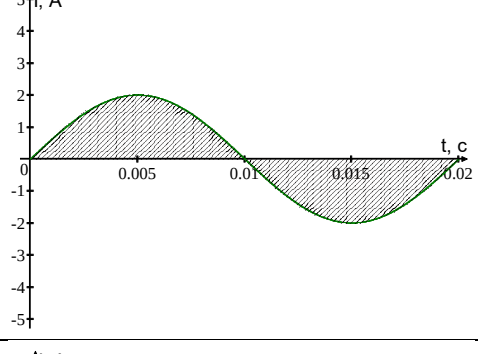
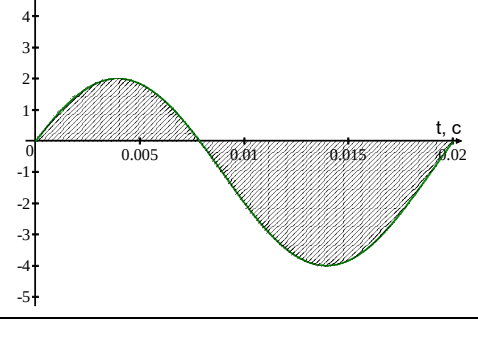
В табл. 1.1 приведены примеры результатов расчета количества электричества в катодный, анодный полупериоды и за весь период по предложенной выше методике.

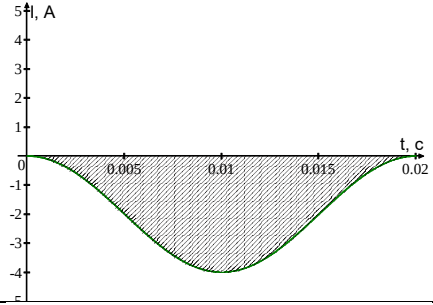
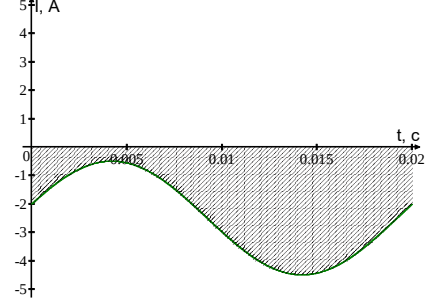
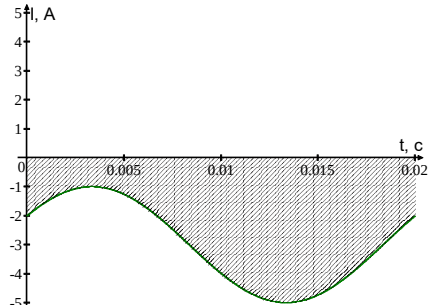
При использовании формы тока с постоянной составляющей при условии  $I_{\text{пост}} \geq I_{\text{пер}}^{\text{max}}$  количество электричества рассчитывается без учета переменной составляющей (как это видно из табл. 1.1):

$$Q_{\text{общ}} = I_{\text{пост}} \cdot \tau.$$

Таблица 1.1

**Значения количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему во время катодного ( $Q_k$ ), анодного ( $Q_a$ ) полупериодов и целого периода ( $Q_{\text{период}}$ ) при использовании переменного тока с постоянной составляющей (смещение тока в катодную область)**

| Параметры                                                                                                   | $Q_k$ ,<br>Кл | $Q_a$ ,<br>Кл | $Q_{\text{период}}$ ,<br>Кл | Графическое изображение<br>формы тока                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                           | 2             | 3             | 4                           | 5                                                                                    |
| $I_{\text{пост}} = 1 \text{ A}$ ,<br>$I_{\text{max}}^{\text{пер}} = 2 \text{ A}$ ,<br>$f = 50 \text{ Гц}$   | -0,0043       | 0,0244        | 0,0287                      |    |
| $I_{\text{пост}} = 0,5 \text{ A}$ ,<br>$I_{\text{max}}^{\text{пер}} = 2 \text{ A}$ ,<br>$f = 50 \text{ Гц}$ | -0,0081       | 0,0181        | 0,0262                      |   |
| $I_{\text{пост}} = 0 \text{ A}$ ,<br>$I_{\text{max}}^{\text{пер}} = 2 \text{ A}$ ,<br>$f = 50 \text{ Гц}$   | -0,0127       | 0,0127        | 0,0254                      |  |
| $I_{\text{пост}} = 1 \text{ A}$ ,<br>$I_{\text{max}}^{\text{пер}} = 3 \text{ A}$ ,<br>$f = 50 \text{ Гц}$   | -0,0102       | 0,0302        | 0,0404                      |  |

| 1                                                                                                       | 2 | 3    | 4    | 5                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $I_{\text{пост}} = 2 \text{ A},$<br>$I_{\text{пер}}^{\text{пер}} = 2 \text{ A},$<br>$f = 50 \text{ Гц}$ | 0 | 0,04 | 0,04 |   |
| $I_{\text{пост}} = 2,5 \text{ A}$<br>$I_{\text{пер}}^{\text{пер}} = 2 \text{ A}$<br>$f = 50 \text{ Гц}$ | 0 | 0,05 | 0,05 |   |
| $I_{\text{пост}} = 3 \text{ A}$<br>$I_{\text{пер}}^{\text{пер}} = 2 \text{ A}$<br>$f = 50 \text{ Гц}$   | 0 | 0,06 | 0,06 |  |

Для тока, форма которого представлена на рис. 1.12, общее количество электричества будет определяться как сумма площадей равнобедренных треугольников прямого и обратного импульсов, умноженная на количество периодов, прошедших за время осуществления процесса:

$$Q_{\text{общ}} = \left( \frac{1}{2} \cdot \tau_{\text{пр}} \cdot v_{\text{нараст } I}^{\text{пр}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \tau_{\text{пр}} + \frac{1}{2} \cdot \tau_{\text{обр}} \cdot v_{\text{нараст } I}^{\text{обр}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \tau_{\text{обр}} \right) \cdot n,$$

где  $v_{\text{нараст } I}^{\text{пр}}$  – скорость нарастания силы тока во время прямого импульса (скорость развертки тока);  $v_{\text{нараст } I}^{\text{обр}}$  – скорость нарастания силы тока во время обратного импульса;  $\tau_{\text{пр}}$  – длительность прямого импульса;  $\tau_{\text{обр}}$  – длительность обратного импульса.

Скорости нарастания силы тока во время прямого и обратного импульсов можно найти как тангенс угла наклона  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно.

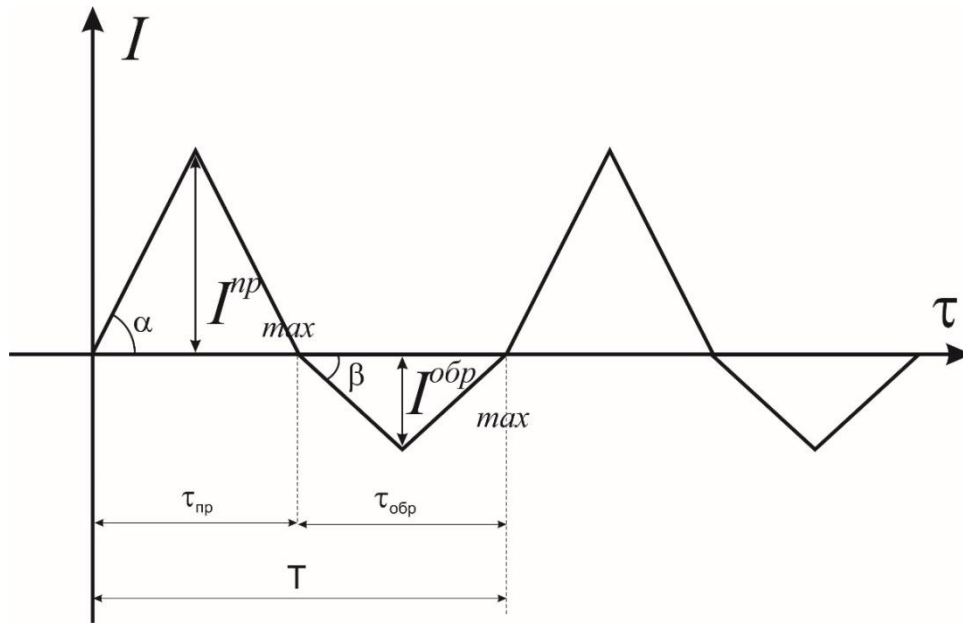


Рис. 1.12. Форма импульсов тока треугольной формы

После несложных преобразований и упрощений получим

$$Q_{\text{общ}} = \left( \frac{\tau_{\text{пр}}^2 \cdot v_{\text{нараст } I}^{\text{пр}}}{4} + \frac{\tau_{\text{обр}}^2 \cdot v_{\text{нараст } I}^{\text{обр}}}{4} \right) \cdot n.$$

Учитывая, что

$$\frac{1}{2} \cdot \tau_{\text{пр}} \cdot v_{\text{нараст } I}^{\text{пр}} = I_{\text{max}}^{\text{пр}}$$

и

$$\frac{1}{2} \cdot \tau_{\text{обр}} \cdot v_{\text{нараст } I}^{\text{обр}} = I_{\text{max}}^{\text{обр}},$$

получим следующее выражение:

$$Q_{\text{общ}} = \left( \frac{|I_{\text{max}}^{\text{пр}}| \cdot \tau_{\text{пр}}}{2} + \frac{|I_{\text{max}}^{\text{обр}}| \cdot \tau_{\text{обр}}}{2} \right) \cdot f \cdot t.$$

При условии, что длительности прямого и обратного импульсов равны ( $\tau_{\text{пр}} = \tau_{\text{обр}} = \tau = \frac{T}{2}$ ), а скорость нарастания и спада тока одинакова (форма тока – последовательность равнобедренных треугольников), последнее выражение упростится до следующего вида:

$$Q_{\text{общ}} = \frac{|I_{\text{max}}^{\text{пр}}| + |I_{\text{max}}^{\text{обр}}|}{4} \cdot t.$$

Применение импульсного тока прямоугольной формы (гальваностатический режим) значительно упрощает расчет общего количества электричества, пропущенного через электрохимическую систему, в частности:

1) для гальваностатического импульсного режима «импульс-пауза»:

$$Q_{\text{общ}} = \frac{I_{\text{max}} \cdot \tau_{\text{и}}}{\tau_{\text{и}} + \tau_{\text{п}}} \cdot \tau, \quad (1.5)$$

где  $I_{\text{max}}$  – амплитудное значение силы тока в импульсе;  $\tau_{\text{и}}$  – длительность импульса;  $\tau_{\text{п}}$  – длительность паузы;  $\tau$  – длительность процесса электролиза.

Учитывая, что

$$n = \tau \cdot f$$

и

$$T = \tau_{\text{и}} + \tau_{\text{п}},$$

$$S = \frac{T}{\tau_{\text{и}}},$$

где  $\tau$  – время проведения процесса;  $f$  – частота импульсного тока;  $T$  – длительность периода;  $S$  – скважность, получим окончательное выражение:

$$Q_{\text{общ}} = \frac{I_{\text{max}}}{S} \cdot \tau; \quad (1.6)$$

2) для гальваностатического импульсного режима «прямой импульс – обратный импульс» (реверсированный гальваностатический импульсный режим):

$$Q_{\text{общ}} = \left( |I_{\text{пр}}^{\text{max}}| \cdot \tau_{\text{пр}} + |I_{\text{обр}}^{\text{max}}| \cdot \tau_{\text{обр}} \right) \cdot \tau \cdot f, \quad (1.7)$$

$$Q_{\text{общ}} = \frac{|I_{\text{пр}}^{\text{max}}| \cdot \tau_{\text{пр}} + |I_{\text{обр}}^{\text{max}}| \cdot \tau_{\text{обр}}}{\tau_{\text{пр}} + \tau_{\text{обр}}} \cdot \tau, \quad (1.8)$$

где  $|I_{\text{пр}}^{\text{max}}|$  – абсолютное амплитудное значение силы тока в прямом импульсе;  $|I_{\text{обр}}^{\text{max}}|$  – абсолютное амплитудное значение силы тока

в обратном импульсе;  $\tau_{пр}$  – длительность прямого импульса;  $\tau_{обр}$  – длительность обратного импульса.

Как уже было указано выше, при подобных расчетах принимается во внимание допущение, что форма тока точно описывается данными выражениями и не изменяется в ходе процесса.

Для выявления возможности проведения расчетов по приведенным выше методикам необходимо экспериментально, например осциллографически, доказать, что величина силы тока во время импульса не изменяется во времени, или изменение ее во времени протекает согласно какому-либо закону и может быть описано математическим уравнением (например, если форма синусоидального тока не искажается электрохимической системой).

В качестве примера можно привести осциллограммы, полученные на добавочном калиброванном резисторе (50 Ом), подключенном последовательно с гальванической ванной никелирования из кислого электролита с добавкой молочной кислоты (рис. 1.13) и кадмирования из кислого тартратного электролита (рис. 1.14).

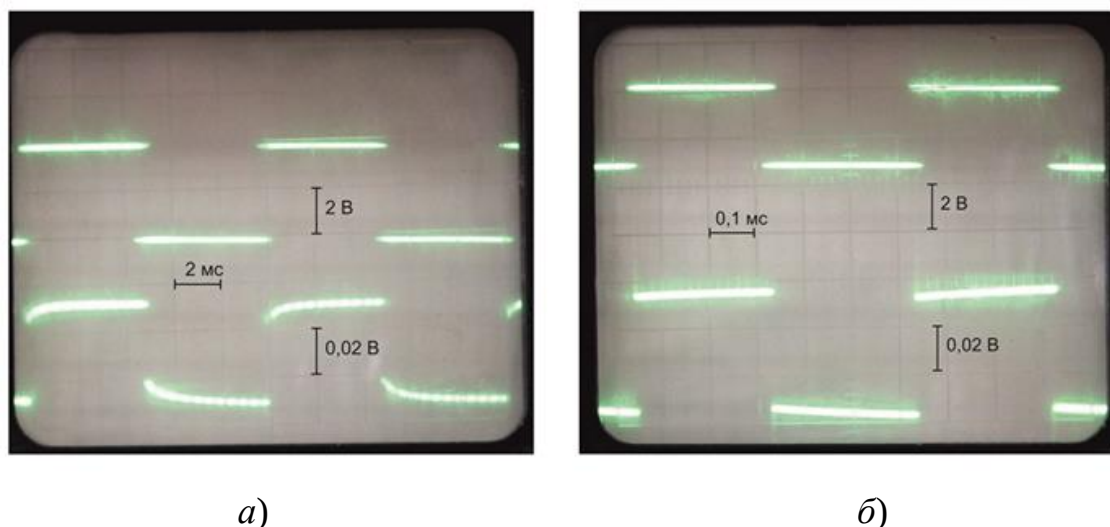


Рис. 1.13. Осциллограммы различных режимов электроосаждения никеля с использованием импульсного электролиза (верхний луч – падение напряжения на добавочном резисторе, нижний луч – падение напряжения на гальванической ванне)

Приведенные осциллограммы показывают, что для расчета общего количества электричества, прошедшего через исследуемую электрохимическую систему, можно использовать выражение (1.7) для тока прямоугольной формы и выражение (1.4) для асимметричного переменного тока.



а)



б)

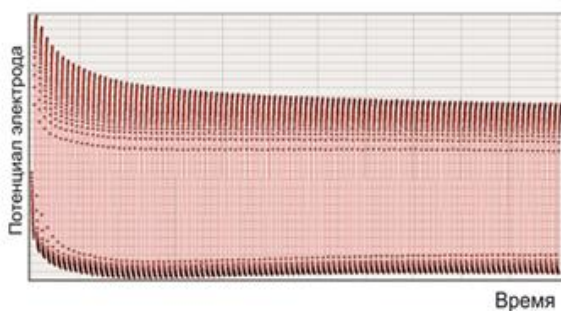
Рис. 1.14. Осциллограмма асимметричного переменного тока (частота 50 Гц) для процесса электроосаждения кадмия

из кислого тартратного электролита:

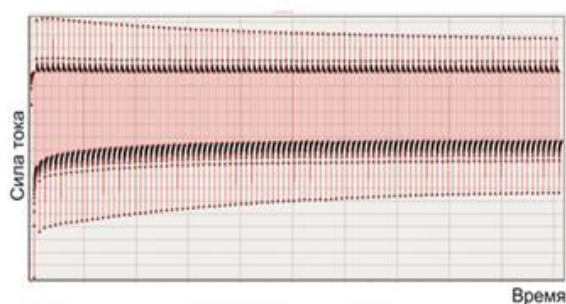
$$a - i_k^{\max} = 1,0 \text{ А/дм}^2; i_a^{\max} = 0,25 \text{ А/дм}^2$$

$$б - i_k^{\max} = 1,0 \text{ А/дм}^2; i_a^{\max} = 0,50 \text{ А/дм}^2$$

Однако в ходе процесса электроосаждения с использованием переменного тока в начальный период времени значения таких параметров, как амплитудное значение плотности тока или потенциала электрода, отличаются от таковых значений после достижения квазистационарного состояния (рис. 1.15).



а)



б)

Рис. 1.15. Изменение потенциала во времени при гальваностатическом режиме (а) и силы тока во времени при потенциостатическом режиме (б) импульсного электролиза

Данное обстоятельство не позволяет использовать группу аналитических методов для определения общего количества электричества применительно к потенциостатическому режиму импульсного электролиза и создает предпосылки для развития других групп методов.



## *Электромеханические методы*

Это группа **электромеханических** методов, в которых измеряемая сила тока преобразуется в механическую энергию, например в движение пера самописца, после чего производят анализ полученного графического изображения с помощью планиметра, взвешивания вырезанного изображения, сканирования и программного определения площади и т.д. Данная группа методов не обеспечивает высокой точности и в настоящее время имеет весьма ограниченное применение.

## *Электронные методы*

В **электронных** методах для определения количества электричества используются электронные приборы, регистрирующие мгновенные значения падения напряжения или силы тока через малые промежутки времени.

В ряде литературных источников приводятся схемы и описание механических и электромеханических интеграторов тока, позволяющих считать количество электричества в процессах, сопровождающихся изменением силы тока во времени. Однако данные приборы не предназначены для работы с переменными токами, так как их быстродействие ниже, чем длительности импульсов. Именно в связи с этим и предлагались методики расчета выхода по току через те значения силы тока, которые можно замерить имеющимся оборудованием: амперметры магнитоэлектрической и электромагнитной системы.

Современный уровень развития науки и техники позволяет, используя соответствующую приборную базу, регистрировать практически мгновенные значения силы тока через очень малые (доли мкс) промежутки времени. Используя полученную информацию, которая, как правило, формируется в виде текстового файла, можно рассчитать количество электричества, прошедшее через электрохимическую ячейку. Таким образом, в настоящее время не являются необходимыми допущения о возможности использования для расчетов действующего или среднего значений силы тока.

Использование амперметров в цепи питания гальванических ванн при использовании переменного тока в настоящее время также необязательно, а в ряде случаев использование данных приборов может привести к искажению формы сигнала.

Решение данной проблемы видится в использовании цифровых кулонометров (интеграторов тока).

Так, Л. И. Фрейман, предлагает цифровой кулонометр на операционном усилителе (рис. 1.16).

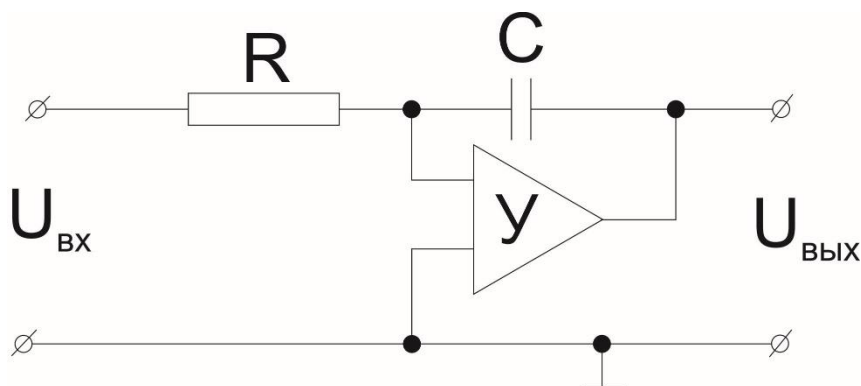


Рис. 1.16. Схема цифрового кулонометра на операционном усилителе

В данном устройстве конденсатор С включен между входом и выходом усилителя постоянного тока с высоким отрицательным коэффициентом усиления.

Выходное напряжение данной схемы пропорционально интегралу от входного напряжения по времени:

$$U_{\text{ВЫХ}} \approx -\frac{1}{RC} \int_{\tau} U_{\text{ВХ}} d\tau.$$

К данному устройству предлагается подключать потенциометр-самописец, который записывает кривую в координатах  $Q = f(\tau)$ .

Однако применение данного кулонометра для определения количества электричества, пропущенного через систему, при использовании переменного тока не приемлемо, особенно при наличии анодной составляющей. Использование самописца не позволяет регистрировать изменения тока во времени при еще достаточно невысоких частотах (единицы герц), а изменение направления протекания тока приведет к периодическим разрядам конденсатора, что не позволит найти истинное количество электричества.

В диссертации Ю. Н. Шалимова приведено описание цифрового кулонометра для проведения электрохимических исследований при использовании импульсного тока. Однако данная схема достаточно сложна, а сам кулонометр получился дорогим.

Автором настоящего пособия разработан цифровой кулонометр, принцип работы которого следующий: в цепь последовательно с электрохимической ячейкой включается опорный (калиброванный) резистор ( $R_0$ ) сопротивлением, например, 1 Ом, рассчитанный на протекающий через него ток (рис. 1.17). Если сила тока в системе выше, чем та, на которую рассчитан резистор, необходимо пользоваться набором шунтов и учитывать это в результатах. Необходимо также учитывать изменение электрического сопротивления резистора при нагревании.

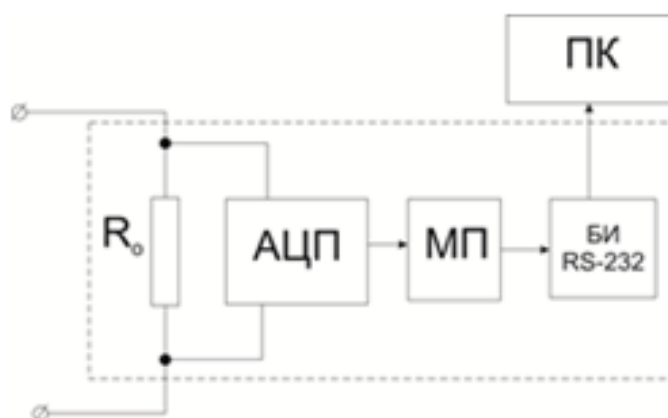


Рис. 1.17. Схема предлагаемого цифрового кулонометра:

$R_0$  – опорный резистор, АЦП – аналогово-цифровой преобразователь,  
 МП – микропроцессорный блок, БИ – блок интерфейса  
 (например, RS-232), ПК – персональный компьютер

Ток, протекающий в системе, создает на данном резисторе падение напряжения, которое измеряется и пересчитывается (при условии постоянства электрического сопротивления опорного резистора) в силу тока. Замеры напряжения производятся через определенные промежутки времени, которые определяются частотой используемого тока (чем больше частота, тем меньше промежутков времени). Современные серийно производимые аналогово-цифровые преобразователи средней ценовой категории имеют рабочую частоту в мегагерцовом диапазоне. Например, при частоте АЦП 1 МГц при использовании тока промышленной частоты (50 Гц, длительность периода 0,02 с) за один полупериод будет произведено 10 000 замеров, что позволяет с высокой точностью регистрировать изменения тока во времени. Полученная информация может быть использована для определения общего количества электричества.

В цепи питания промышленных гальванических ванн для измерения общего количества электричества можно использовать токоизмерительные клещи или контуры. Совмещение данного устройства с АЦП и перевод информации в файл позволяет также получать достаточно точные и воспроизводимые результаты.

Наиболее высокая точность наблюдается при использовании запоминающего цифрового осциллографа (например, Tektronix TDS 1002B, TDS 3012B), подключенного параллельно к опорному резистору, имеющему точное значение электрического сопротивления (например, 1 Ом). Последний метод наиболее подходит при проведении лабораторных исследований, направленных на установление оптимальных режимов импульсного электролиза.

#### **1.2.4. Методы определения количества электричества, пошедшего только на фарадеевские процессы**

Получение информации о зависимости силы тока процесса во времени позволяет рассчитать количество электричества, затраченное на весь процесс в целом, и рассчитать  $W_{\text{общ}}$ . Оценить количество электричества, пошедшее только на фарадеевские процессы, а, следовательно, рассчитать  $W_{\text{ф}}$ , можно с использованием электрохимических кулонометров.

В литературе имеется достаточно противоречивая информация о соотношении тока, затраченного на фарадеевские и нефарадеевские процессы. В некоторых источниках говорится о том, что время перезарядки ДЭС составляет доли миллисекунды и, следовательно, учитывать вклад нефарадеевских процессов нужно только при высоких частотах (свыше 1000 Гц). Однако ряд авторов приводят результаты своих экспериментов, из которых следует, что при повышении частоты тока от 10 до 100 Гц (при постоянном амплитудном значении поляризующего тока) доля тока, затраченная на фарадеевские процессы, уменьшается на 25 %.

Следует также отметить, что единой методики для определения доли тока, затраченной на фарадеевские процессы при использовании импульсного тока, в настоящее время не существует.

Таким образом, разработка методики для экспериментального нахождения фарадеевской и нефарадеевской составляющих тока при импульсном электролизе является актуальной задачей.

Принцип работы электрохимических кулонометров заключается, как правило, в измерении массы осажденного или растворенного металла (медь, серебро) либо в определении объема выделившегося газа (водорода, азота, кислорода). Можно встретить и другие конструкции электрохимических кулонометров (измерение объема выделившейся металлической ртути, титрование полученного при электрохимическом превращении йода и т.д.).

Для выбора типа кулонометра нужно исходить из того, что на поверхности электродов во время катодного и анодного полупериодов не должны проходить противоположные процессы (например, осаждение и растворение металла). В этой связи в наибольшей степени подходит газовый кислородно-водородный кулонометр, представляющий собой два платиновых электрода, погруженных в раствор щелочи или серной кислоты, находящихся в специальном сосуде для точного определения объема газовой смеси (рис. 1.18).

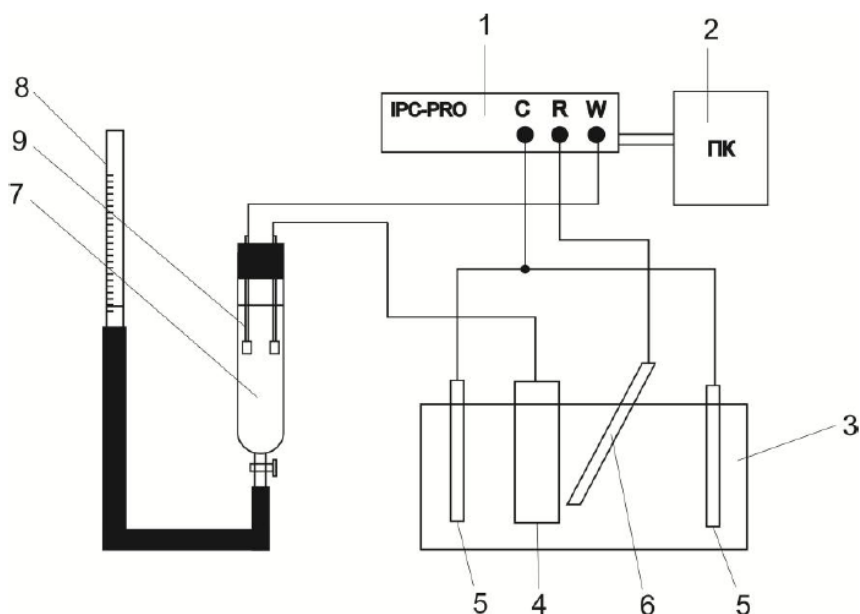


Рис. 1.18. Схематическое изображение прибора для измерения количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы:  
 1 – потенциостат; 2 – компьютер; 3 – электрохимическая ячейка с исследуемым раствором; 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательные электроды; 6 – электрод сравнения; 7 – газовый кулонометр;  
 8 – бюретка; 9 – электроды кулонометра

В катодный полупериод на электроде выделяется газообразный водород, в анодный период на электроде выделяется кислород. Общий объем газа равен  $2V(\text{H}_2) + V(\text{O}_2)$ . Таким образом, измерив

общий объем газа, можно рассчитать количество электричества, пропущенное через систему во время катодных и анодных импульсов и пошедшее только на фарадеевские процессы. Вычитая данное значение из общего количества электричества, можно найти то количество электричества, которое пошло на нефарадеевские процессы (например, перезарядку двойного электрического слоя).

Точность определения количества электричества при использовании газового кулонометра достаточно высока, и ошибка не превышает 0,1 %. Однако для достижения высокой точности рекомендуется:

- 1) обеспечение высокой степени герметичности системы;
- 2) использование в качестве устройства для определения объемов выделившихся газов бюреток, объемом максимально соответствующим выделяющимся газам;
- 3) насыщение раствора газообразными кислородом и водородом путем «холостой» проработки данного прибора перед началом проведения исследований;
- 4) исключение возможности катодного восстановления кислорода.

Для выполнения последнего пункта рекомендаций необходимо обеспечить такие условия, при которых разряд ионов водорода на катоде проходит со скоростью, значительно превышающей скорость восстановления кислорода. Для достижения этого нужно использовать растворы кислот вместо растворов щелочей, так как в кислой среде значительно облегчается разряд ионов водорода при практически неизменной скорости восстановления кислорода.

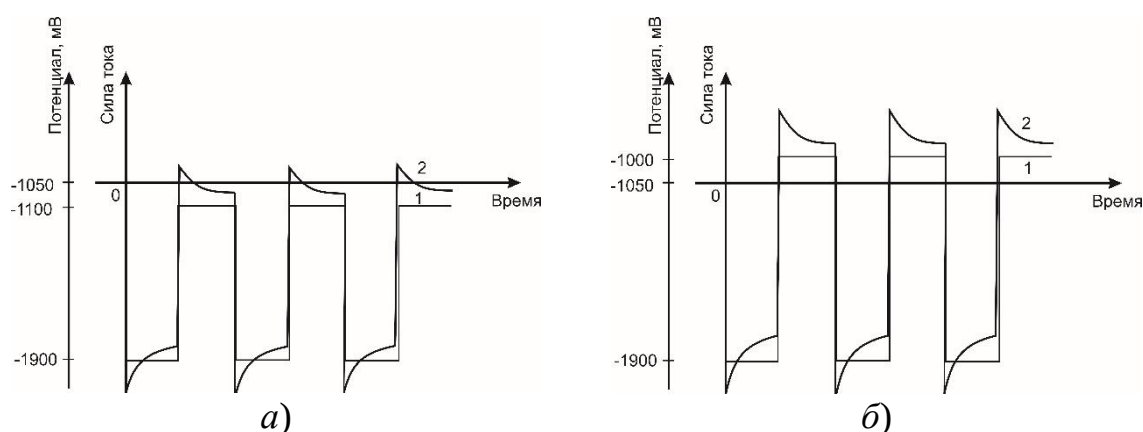
Применяя совместно метод для определения общего количества электричества (например, электронный кулонометр) и электрохимический метод (например, газовый кислородно-водородный кулонометр), можно определить общее количество электричества и количество электричества, пошедшее на фарадеевские процессы (табл. 1.2), что в дальнейшем использовать для расчета  $ВТ_{общ}$  и  $ВТ_{ф}$ .

Следует отметить, что при значениях потенциала  $E_2$  менее отрицательных, чем  $-1000$  мВ, в данном растворе наблюдается изменение направления протекания тока (часть времени при  $E_2$  электрод поляризуется анодно) (см. рис. 1.18). Это обстоятельство приводит к тому, что доля тока, пошедшая на перезарядку ДЭС, увеличивается.

Таблица 1.2

**Соотношение между общим количеством электричества ( $Q_{\text{общ}}$ ) и количеством электричества, затраченным на фарадеевские процессы ( $Q_{\text{ф}}$ ) при различных режимах электровосстановления цинка из кислого электролита с добавкой молочной кислоты**

| Режим электролиза                                                             | Режим электролиза | $Q_{\text{общ}}$ | $Q_{\text{ф}}$ | $\frac{Q_{\text{ф}}}{Q_{\text{общ}}} \cdot 100 \%$ |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------|----------------|----------------------------------------------------|
| $E_1 = -1900$ мВ,<br>$E_2 = -1200$ мВ,<br>$\tau_1 = \tau_2 = 0,25$            | Униполярный       | 45,63–45,82      | 42,45–41,92    | 92,26 %                                            |
| $E_1 = -1900$ мВ<br>$E_2 = -1100$ мВ<br>$\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с            | Униполярный       | 45,14–45,54      | 41,52–42,06    | 92,17 %                                            |
| $E_1 = -1900$ мВ<br>$E_2 = -1000$ мВ<br>$\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с            | Реверсивный       | 50,98–52,2       | 36,67–41,52    | 75,78 %                                            |
| $E_1 = -1900$ мВ<br>$E_2 = -1200$ мВ<br>$\tau_1 = 0,25$ с<br>$\tau_2 = 0,1$ с | Униполярный       | 48,38–48,47      | 41,62–42,17    | 86,52 %                                            |
| $E_1 = -1900$ мВ<br>$E_2 = -1200$ мВ<br>$\tau_1 = 0,1$ с<br>$\tau_2 = 0,25$ с | Униполярный       | 44,62–44,64      | 40,01–40,54    | 90,24 %                                            |
| $E_1 = -1900$ мВ<br>$E_2 = -1200$ мВ<br>$\tau_1 = 0,1$ с<br>$\tau_2 = 0,5$ с  | Униполярный       | 46,90–47,04      | 41,08–41,62    | 88,03 %                                            |
| $E_1 = -1400$ мВ,<br>$E_2 = -100$ мВ,<br>$\tau_1 = \tau_2 = 0,25$             | Реверсивный       | 54,40–55,37      | 36,61–40,33    | 70,09 %                                            |



**Рис. 1.18. Зависимость электродного потенциала (1) и силы тока (2) во времени при потенциостатическом режиме импульсного электролиза в кислом лактатном электролите цинкования:**  
**а – униполярный режим; б – реверсированный режим**

Как известно, ток зарядки ДЭС равен

$$i_3 = C_{\text{ДЭС}} \frac{d\varphi}{d\tau}.$$

Чем значительнее изменение потенциала во времени ( $\frac{d\varphi}{d\tau}$ ), тем выше значение силы тока зарядки ДЭС. Как видно из данных, представленных в табл. 1.2, доля нефарадеевского тока значительнее при реверсивных режимах по сравнению с униполярными режимами.

Следует отметить, что при использовании переменного тока часто имеет место изменение направления протекания тока. В ряде работ при расчете выхода по току предлагается вычитать из катодного тока анодный. Однако это неправильно, так как ток через систему проходит, только в разных направлениях. Поэтому использовать алгебраическую сумму (по сути, разность) токов не допустимо. Необходимо суммировать данные значения, взятые по модулю. Только в этом случае можно найти общее количество электричества, прошедшее через данную систему.

Для доказательства этого утверждения можно привести достаточно простые расчеты, основанные на законах Фарадея. Так, при пропускании симметричного переменного тока (при условии, что на электроде во время прямого и обратного импульса протекает один и тот же процесс, только в разных направлениях, а также что анодный и катодный выходы по току протекающих процессов равны) изменений массы электрода не будет. Если брать алгебраическую сумму токов во время катодного и анодного полупериодов, то количество пропущенного электричества будет равно 0. Однако на самом деле это не так. Если для расчета воспользоваться предложенной методикой, то количество электричества будет равно сумме количеств электричества в катодный и анодный полупериоды, взятые по модулю.

Недостатком применения электрохимического кулонометра для исследования процессов с использованием переменного тока является то, что при этом последовательно с гальванической ванной, представляющей собой сложную систему, описываемую как совокупность активных и реактивных сопротивлений, включается еще одна электрохимическая система, которая будет оказывать влияние на процессы первой системы. Поэтому данные, приведен-



ные в табл. 1.2, можно использовать только для сравнительной оценки влияния режима электролиза на соотношения между долей фарадеевского тока и током перезарядки ДЭС. Абсолютные значения, приведенные в табл. 1.2, включают в себя ток перезарядки ДЭС всех электродов исследуемой системы, а также электродов кулонометра.

Учитывая, что ток перезарядки ДЭС прямо пропорционально зависит от емкости ДЭС, можно смоделировать систему (рис. 1.19), в которой параллельно с гальванической ванной включаются конденсаторы. При этом суммарная емкость системы будет возрастать, следовательно, будет увеличиваться и доля тока, затраченная на нефарадеевские процессы. Основным условием применения данного метода является постоянное количество электричества во время периода и всего процесса. Выполнить данное условие можно при использовании гальваностатических импульсов прямоугольной формы. Таким образом, можно будет оценить зависимость количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы от частоты импульсного тока.

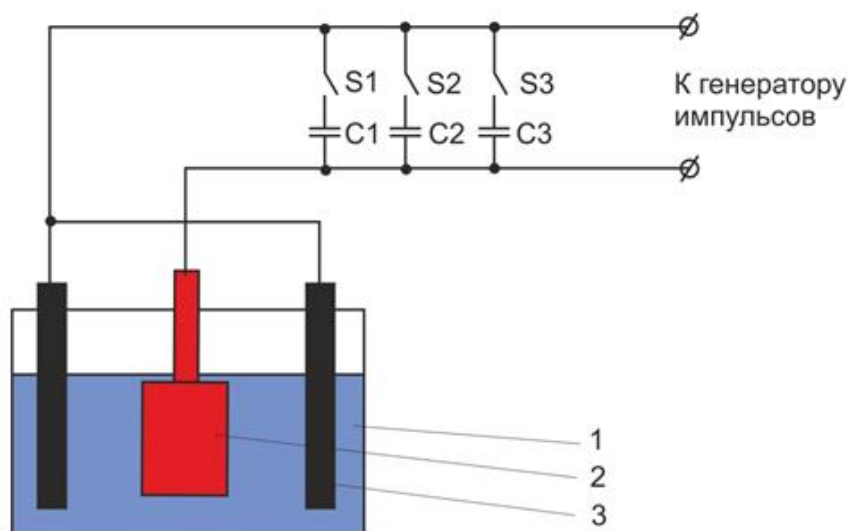


Рис. 1.19. Схема установки для определения зависимости количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы, от частоты импульсного тока:

1 – ванна с электролитом; 2 – рабочий электрод;  
3 – вспомогательные электроды; C1, C2, C3 – конденсаторы,  
S1, S2, S3 – тумблеры

На рис. 1.20 приведены результаты эксперимента с использованием кислого лактатного электролита лужения. Режим питания

гальванической ванны – гальваностатические импульсы тока прямоугольной формы (амплитуда плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$ ). Значение емкости добавочных конденсаторов изменяли от 0 до 42 мкФ, что сопоставимо с емкостью ДЭС плоского электрода ( $20 \text{ мкФ/см}^2$ ).

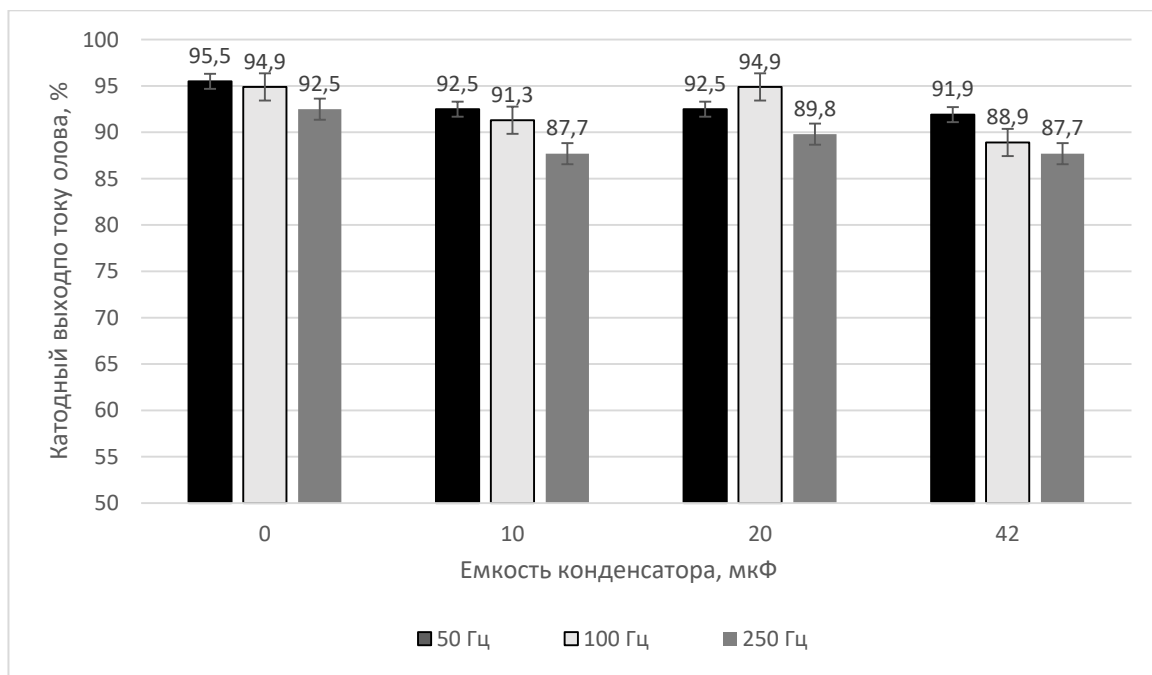


Рис. 1.20. Зависимость катодного выхода по току олова от емкости добавочного конденсатора при различных значениях частоты импульсного тока

Как показали проведенные исследования, влияние частоты импульсного тока (до 250 Гц) при различном значении добавочной емкости на выход по току олова незначительно (см. рис. 1.20), что позволяет пренебречь при описании результатов экспериментов долей тока, затраченной на нефарадеевские процессы.

### Главное

1. Для сравнения результатов работ по влиянию режима электролиза и состава электролита на значение выхода по току вещества на рабочем электроде, необходимо конкретизировать, о каком значении выхода по току идет речь:  $ВТ_{общ}$  или  $ВТ_{Ф}$ , а в методической части работы привести методику определения общего количества электричества или количества электричества, пошедшего на фарадеевские процессы.

2. При достаточно низких частотах (менее 250 Гц) доля тока, затраченная на перезарядку ДЭС, незначительна.

3. При использовании реверсированного режима электролиза доля нефарадеевской составляющей возрастает.

4. Для математического нахождения значения общего количества электричества при реверсированном токе (режим «прямой импульс – обратный импульс») необходимо использовать не алгебраическую сумму количества электричества в прямом и обратном импульсах, а сумму их абсолютных значений.

5. Наиболее актуальными в настоящее время являются аналитические и электронные способы определения общего количества электричества, причем использование аналитических методов возможно только при условии, что сила тока во время импульса постоянна или изменяется по определенному закону.

6. Энергетическая эффективность процессов, протекающих с изменением тока и потенциала во времени меньше, чем при использовании постоянного тока, так как часть электричества при использовании переменного тока идет на нефарадеевские процессы, причем экспериментальные исследования позволяют найти оптимальные режимы, при которых доля тока, пошедшая на фарадеевские процессы, максимальна.

7. Целесообразность и экономическая оправданность использования технологий, использующих для формирования гальванических покрытий металлами и сплавами переменного тока, должна определяться не только величиной катодного выхода по току, но и скоростью осаждения покрытий их качеством, а также совокупностью функциональных и эксплуатационных свойств.

## Глава 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОСТОЯННОГО ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Постоянный ток для формирования гальванических покрытий металлами и сплавами начал использоваться исторически раньше, чем переменный ток. Считается, что в работах Луиджи Гальвани (Luigi Galvani) (рис. 2.1) впервые появляется предположение о связи между химическими реакциями и электричеством. 1791 г. считается «днем рождения» электрохимии. А. Вольт (Alessandro Volta) (рис. 2.2) на протяжении 8 лет занимался изучением органов угрей и скатов, вырабатывающих электричество. Результатом его исследований стало изготовление в 1799 г. первого химического источника тока – «Вольтова столба». Это был исключительно важный (задолго до появления генераторов) источник электрического тока, способствовавший появлению многих открытий, в частности первому получению в 1808–1809 гг. английским ученым Гемфри Дэви (Humphry Davy) (рис. 2.3) в чистом виде таких металлов, как натрий, калий, барий, стронций, кальций и магний. В 1800 г. английским химикам Уильяму Николсону (рис. 2.4) и Иоганну Вильгельму Риттеру (рис. 2.5) удалось разделить воду на водород и кислород с помощью электролиза. В 1832 г. Майкл Фарадей (см. рис. 1.2) открывает законы электролиза и вводит такие понятия, как электрод, электролит, анод, катод, анион, катион.

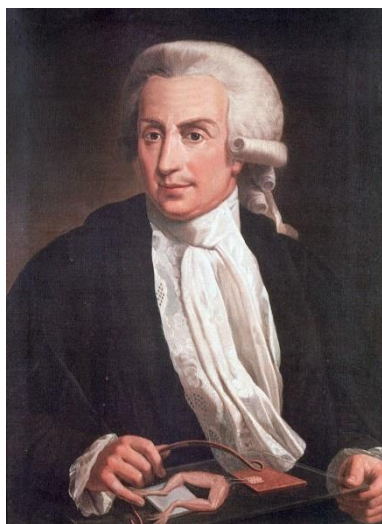


Рис. 2.1. Луиджи Гальвани (итал. Luigi Galvani, 1737–1798) – итальянский врач, анатом, физиолог и физик, один из основателей электрофизиологии и учения об электричестве, основоположник экспериментальной электрофизиологии. Первым исследовал электрические явления при мышечном сокращении («животное электричество»). Обнаружил возникновение разности потенциалов при контакте разных видов металла и электролита



Рис. 2.2. Алессáндро Джузеппе Антóнио Анастáсио Вóльта (итал. Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta; 1745–1827) – итальянский физик, химик и физиолог, один из основоположников учения об электричестве; граф (1810). Член Лондонского королевского общества (1791), иностранный член Парижской академии наук (1803; корреспондент с 1782)



Рис. 2.3. Сэр Гемфри Дэви (или Хэмфри Дэви, англ. Humphry Davy, 1778–1829) – британский химик, агрохимик, физик и геолог, изобретатель, один из основателей электрохимии. Член (1803) и президент (1820–1827) Лондонского королевского общества, иностранный член Парижской академии наук (1819; корреспондент с 1813), иностранный почетный член Петербургской академии наук (1826). Известен открытием многих химических элементов. В 1799 г. Дэви экспериментировал с закисью азота и был удивлен тем, как он заставил его смеяться, поэтому он прозвал его «веселящим газом» и написал о его потенциальных анестезирующих свойствах для облегчения боли во время операции



Рис. 2.4. Уильям Николсон (1753–1815) – известный английский химик и писатель по естественной философии и химии, а также переводчик, журналист, издатель, ученый, изобретатель, патентный агент и инженер-строитель



Рис. 2.5. Иоганн Вильгельм Риттер (1776–1810) – немецкий химик, физик и философ

Причем технологически наиболее просто осуществить гальваностатический режим электролиза. Гальваническая ванна подключается по двухпроводной схеме к источнику тока (рис. 2.6,а). Потенциал, при котором осуществляется процесс, задается косвенно, через значение силы (плотности) тока. Косвенный способ задания потенциала электрода правильнее заменить прямым, о чем говорил в своих работах Ф. Габер (рис. 2.7), а затем П. Делахей указывал на недостатки гальваностатического режима и обуславливал преимущества потенциостатического режима электролиза.

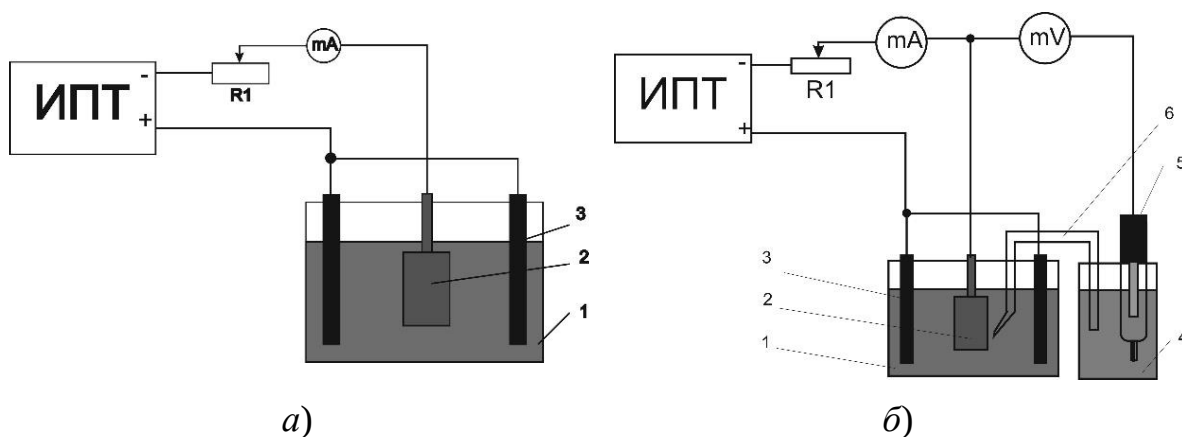


Рис. 2.6. Схемы подключения гальванической ванны к источнику постоянного тока при гальваностатическом (а) и потенциостатическом (б) режимах электролиза:

- 1 – гальваническая ванна с электролитом; 2 – рабочий электрод;
- 3 – вспомогательный электрод; 4 – ячейка для электрода сравнения;
- 5 – хлоридсеребряный электрод сравнения;
- 6 – солевой мостик с капилляром Луггина





Рис. 2.7. Фриц Габер (нем. Fritz Haber, 1868–1934) – немецкий химик, отец химического оружия, лауреат Нобелевской премии по химии (1918) за свой вклад в осуществление синтеза аммиака (процесс Габера-Боша), необходимого для производства удобрений и взрывчатки

Ф. Габер писал: «Процессы окисления и восстановления зависят в первую очередь от потенциала электрода, на котором они происходят, тогда как сила тока, продолжительность электролиза, и характер электрода имеют значение только постольку, поскольку они определяют электродный потенциал и его изменения в течение электролиза».

Однако потенциостатический режим требует более сложной аппаратуры. Потенциал рабочего электрода необходимо контролировать и поддерживать на определенном уровне, для чего в раствор необходимо погружать дополнительный электрод – электрод сравнения. В данном случае аппаратура для поляризации электрода измеряет разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения, поддерживая ее на постоянном уровне с помощью регулирования силы тока, протекающего через раствор электролита между рабочим и вспомогательным электродами (рис. 2.6,б).

Как следует из многочисленных литературных источников, интенсифицировать процесс электроосаждения металла можно вводя в электролит добавки, которые будут способствовать увеличению скорости массопереноса, а также обладать достаточной буферной емкостью для того, чтобы препятствовать образованию гидроксосоединений в приэлектродной области. В качестве таких добавок наиболее всего подходят карбоновые кислоты, аминокислоты и гидроксокислоты.

Выбор добавки должен основываться на совокупности нескольких критериев, а именно:

- величина буферной емкости;

- способность адсорбироваться на поверхности электрода и увеличивать его поляризацию (возможность использования в качестве ПАВ);

- влияние на качество и свойства формируемых покрытий;
- доступность;
- цена;
- экологическая безопасность и способность к биоразложению.

Для слабых кислот максимальное значение буферной емкости наблюдается при значении pH, равном  $pK_a$  ( $pK_a = -\lg K_a$ , где  $K_a$  – константа кислотности), так как при этом значении pH, в соответствии с уравнением Гендерсона-Гассельбаха, отношение концентрации ионизированной и молекулярной форм равно 1.

В табл. 2.1 приведены значения  $pK_a$  для некоторых кислот, которые могут быть использованы в качестве буферных добавок в электролиты.

Таблица 2.1

Значения  $pK_a$  для некоторых слабых кислот

| Кислота          | Значение $pK_a$  |
|------------------|------------------|
| Борная кислота   | $pK_{a1} = 9,24$ |
| Винная кислота   | $pK_{a1} = 2,52$ |
|                  | $pK_{a2} = 4,16$ |
| Молочная кислота | 3,86             |
| Уксусная кислота | 4,76             |
| Яблочная кислота | $pK_{a1} = 3,46$ |
|                  | $pK_{a2} = 5,05$ |
| Янтарная кислота | $pK_{a1} = 4,19$ |
|                  | $pK_{a2} = 5,48$ |

Поверхностная активность вещества (в том числе и адсорбционная способность) зависит от его химического строения, а также от полярности растворителя и адсорбента. В случае электроосаждения металлов из водных растворов поверхностная активность веществ одного гомологического ряда меняется в соответствии с правилом Дюкло-Траубе. Однако чаще всего добавки не относятся к одному гомологическому ряду, поэтому сравнить их поверхностную активность можно только с помощью эксперимента.

Экологическая опасность современного гальванического производства приводит к необходимости создания электролитов нового



поколения — низкоконцентрированных растворов, позволяющих получать качественные покрытия с необходимым комплексом физико-механических и электрических свойств, производительность которых не ниже, чем в существующих высококонцентрированных электролитах.

Для сравнительной оценки экологической опасности применяемых электролитов С. С. Виноградов предложил использовать экологический критерий (ЭК) из ГН 2.1.5.1315-03, который определяется как отношение конечной концентрации компонента раствора в сбрасываемой (очищенной) воде ( $C_{\text{кон}}$ ) к его ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов либо прямо пропорционально зависит от концентрации компонента в технологическом растворе ( $C_0$ ), кратности разбавления промывными водами выносимого из ванны раствора ( $q/Q$ ) и обратно пропорционально зависит от степени очистки сточных вод ( $\alpha$ )<sup>1</sup>:

$$\text{ЭК} = \frac{C_{\text{кон}}}{\text{ПДК}} = \frac{C_0}{\text{ПДК}} \cdot \frac{q}{Q} \cdot (1 - \alpha). \quad (2.1)$$

Данный критерий отдельно рассчитывается для каждого компонента раствора, а затем полученные значения суммируются. В результате получается значение экологического критерия данного электролита.

Чем больше значение данного критерия, тем экологически более опасным является применяемый электролит.

Л. Е. Цыганкова и В. И. Вигдорович предлагают другие критерии экологической и токсикологической опасности.

Однако для комплексной оценки опасности растворов, содержащих одновременно молекулы органических веществ и катионы тяжелых металлов, по нашему мнению, наиболее подходит первый критерий, несмотря на зависимость значений предельно-допустимых концентраций от величины «коэффициента запаса», который в различных странах может иметь разные значения для одного и того же компонента раствора.

Для снижения экологической опасности гальванического производства и производства печатных плат в настоящее время интенсивно проводятся исследования, направленные на разработку и внедрение наименее опасных с экологической точки зрения элек-

---

<sup>1</sup> Имеются и другие параметры, определяющие экологическую опасность электролита, однако в настоящей работе они не рассматриваются.

тролитов. Основными путями решения (в соответствии с уравнением 2.1) являются:

- снижение концентрации ионов металла в растворе (снижение содержания иона в растворе прямо пропорционально уменьшает его экологическую опасность);
- замена лигандов и других добавок на более безопасные (ПДК которых больше) и биоразлагаемые;
- повышение эффективности очистки сточных вод и возврат воды в производство.

## **Главное**

1. Электролиз с использованием постоянного тока можно проводить как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах. Технологически наиболее просто осуществить гальваностатический режим электролиза, используя двухпроводную схему подключения гальванической ванны к источнику тока.

2. Потенциостатический режим электролиза имеет ряд преимуществ перед гальваностатическим режимом, так как протекание процессов на поверхности электрода зависит от величины его потенциала. Главным недостатком потенциостатического режима электролиза является более сложная схема подключения гальванической ванны к источнику тока (трехпроводная схема) и необходимость применения дополнительного электрода – электрода сравнения.

3. При применении стационарного электролиза основными путями снижения экологической опасности технологического процесса являются: снижение концентрации ионов металла в растворе, замена добавок в электролиты на более безопасные и биоразлагаемые, а также повышение эффективности очистки сточных вод и возврат воды в производство.

# **Глава 3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА СИНУСОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ**

## **3.1. Установки для получения асимметричного переменного тока**

Переменный ток различной формы и частоты широко используется как для изучения механизмов электродных процессов, так и в прикладных целях (интенсификация заряда аккумуляторов, электрохимическая подготовка поверхности деталей, получение металлических покрытий из чистых металлов и их сплавов, композиционных материалов, порошков оксидов металлов, органических и металлоорганических соединений).

Использование переменного тока в гальванотехнике позволяет:

- наиболее эффективно управлять процессом электроосаждения, изменяя не только содержание компонентов электролита, но и варьируя параметрами поляризующего тока (формой, амплитудой тока или потенциала в импульсе, длительностью импульса и паузы, скважности, использование изменения направления тока в течение процесса), т.е. в данном случае значительно увеличивается количество «рычагов» управления процессом;
- выделять металлы из более разбавленных по ионам металла растворов;
- получать высококачественные покрытия без использования блескообразующих добавок или при их минимальном содержании;
- формировать гальванические покрытия с заданным комплексом физико-механических, электрических и механических свойств.

Имеются и другие преимущества, более подробно они будут рассмотрены в данной и следующих главах.

Переменный ток синусоидальной формы промышленной частоты (50 Гц) наиболее доступен, в связи с чем применение его в качестве поляризующего тока для процесса электроосаждения металлов и сплавов в середине XX в. было наиболее распространенным.

Ю. Д. Гамбург приводит сведения, что даже использование симметричного переменного тока позволяет получать на катоде металлические покрытия. Это позволяет сделать предположение о том, что во время прямого и обратного импульсов протекают либо различ-

ные процессы, либо одни и те же процессы, но с различной скоростью или выходом по току. Однако наибольший интерес представляют режимы, где используется асимметричный переменный ток.

Анализируя литературные источники по использованию асимметричного переменного тока, можно выделить два принципиально разных режима тока, амплитуда катодного и анодного полупериодов которых различны:

1) асимметричный переменный ток, длительность катодного и анодного полупериодов которого одинаковы (форма тока приведена на рис. 1.8);

2) асимметричный переменный ток, длительность катодного и анодного полупериодов которого различны (форма тока приведена на рис. 1.10).

В монографии А. М. Озерова (с соавт.) «Нестационарный электролиз» приведен обзор схем установок для формирования асимметричного переменного тока, а также собственно разработанные авторами схемы по состоянию на 1972 г.

На рис. 3.1 приведена схема установки, позволяющая отдельно регулировать и регистрировать амплитудное значение силы тока в прямом и обратном импульсах. Она отличается от схемы, разработанной А. Н. Батищевым, наличием однолучевого осциллографа вместо амперметра электромагнитной системы. Введение осциллографа позволяет регистрировать амплитудные значения силы тока, в то время как амперметр электромагнитной системы регистрирует действующее значение силы тока.

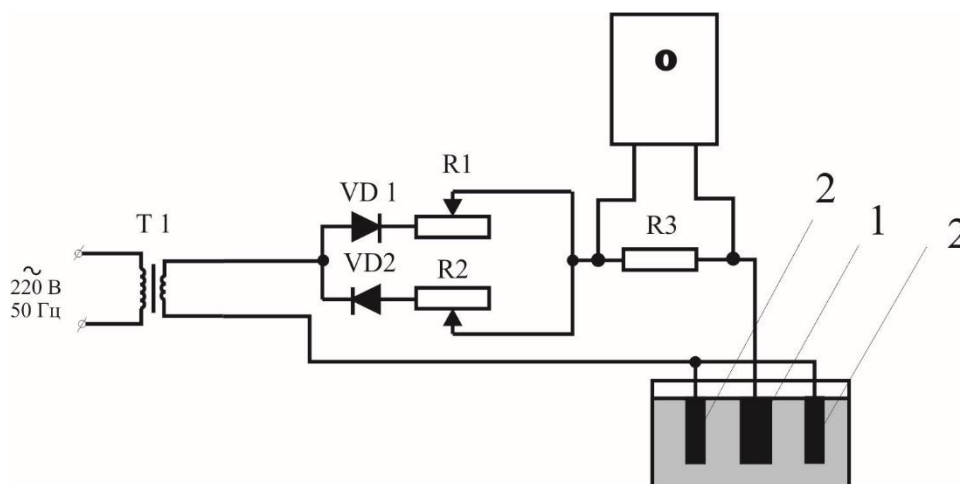


Рис. 3.1. Схема установки для получения асимметричного переменного тока частотой 50 Гц с возможностью раздельной регулировки амплитудного значения силы тока в прямом и обратном импульсах

Использование генератора сигналов синусоидальной формы в комплексе с усилителем мощности в данной установке позволяет регулировать еще и частоту тока, что имеет очень важное значение при проведении исследований и разработке технологии нанесения гальванических покрытий металлами (рис. 3.2).

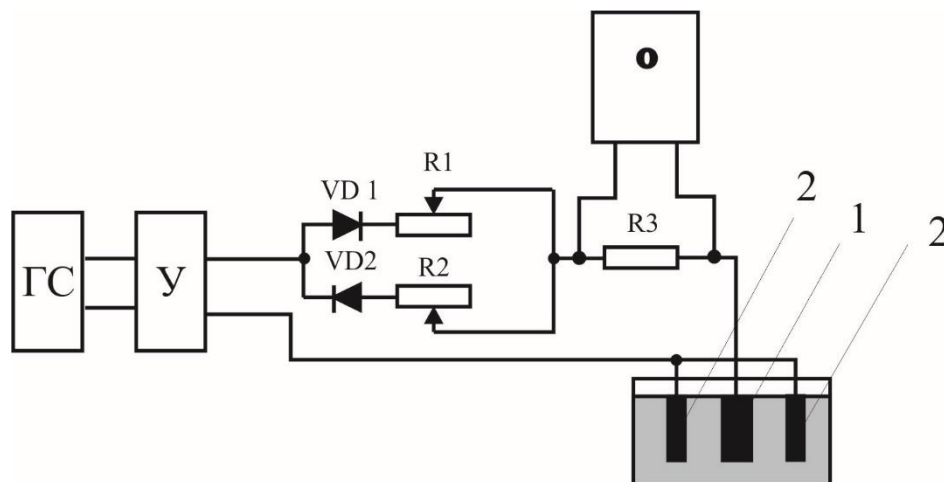


Рис. 3.2. Схема установки для получения асимметричного переменного тока с возможностью изменения частоты и отдельной регулировки амплитудного значения силы тока в прямом и обратном импульсах:

T1 – понижающий трансформатор; VD1, VD2 – диоды; R1, R2 – переменные резисторы, R3 – калиброванный резистор, имеющий постоянное и точное электрическое сопротивление; О – однолучевой осциллограф; ГС – генератор сигналов; У – усилитель; 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод

Данные установки на нагрузке, имеющей постоянное сопротивление и линейные вольт-амперные характеристики, позволяют формировать ток, форма которого приведена на рис. 1.8 (форма напряжения будет такой же).

В этом случае форму тока и напряжения в катодный и анодный полупериоды можно описать следующими математическими выражениями:

$$i_k = i_{\max}^k \cdot \sin(\omega\tau_k),$$

$$i_a = i_{\max}^a \cdot \sin(\omega\tau_a),$$

$$U_k = U_{\max}^k \cdot \sin(\omega\tau_k),$$

$$U_a = U_{\max}^a \cdot \sin(\omega\tau_a).$$

Если вместо линейной нагрузки включить реальную электрохимическую ячейку, то форма напряжения и форма тока будут искажены, причем влияние будет более значительным на форму напряжения.

Приведенные на рис. 3.1 и 3.2 схемы устройств подходят только для лабораторных исследований, так как позволяют работать с небольшими токами, для промышленных условий вместо переменных резисторов используют мощные реостаты, которые секциями включаются в электрическую цепь. В результате этого цепь содержит достаточно большое количество контактных соединений, что в условиях агрессивной среды гальванического цеха значительно снижает надежность и работоспособность аппаратуры.

Данные устройства имеют ряд существенных недостатков, которые ограничивают широкое промышленное применение, а именно:

- низкий коэффициент полезного действия, потеря энергии на переменных резисторах или реостатах, большое тепловыделение;
- малый ресурс работы контактов переключателей и контактных поверхностей реостатов;
- сложность автоматизации, громоздкость аппаратуры.

Общим недостатком трансформаторных устройств для получения асимметричного переменного тока является то, что трансформатор работает с постоянным подмагничиванием и несимметрично потребляет ток в первый и второй полупериоды. Данное обстоятельство, а также необходимость применения для проведения исследований токов высокой (сотни герц) и низкой частоты (единицы герц) приводит к увеличению габаритов и массы применяемых устройств.

Подмагничивания трансформатора можно избежать, если соединить две схемы, которые будут работать в противофазе каждая на свою нагрузку. Основным требованием к данным схемам является симметричность используемых нагрузок. В этом случае ток, потребляемый от первичной обмотки трансформатора, будет симметричным, в то время как ток на нагрузках – асимметричным.

Актуальность применения асимметричного тока в процессах электроосаждения металлов, а также развитие микроэлектроники и компьютерной техники привели к созданию в последние годы современных промышленных и лабораторных установок по автоматизированному управлению электролизом с возможностью выбора тока произвольной формы, задания величины и длительности импульсов прямого и обратного токов, паузы между ними, положи-

тельного или отрицательного смещения постоянной составляющей тока, обеспечивающие стабилизацию по току или напряжению.

Так, для независимого регулирования амплитуды тока в прямом и обратном импульсах можно использовать следующую схему (рис. 3.3).

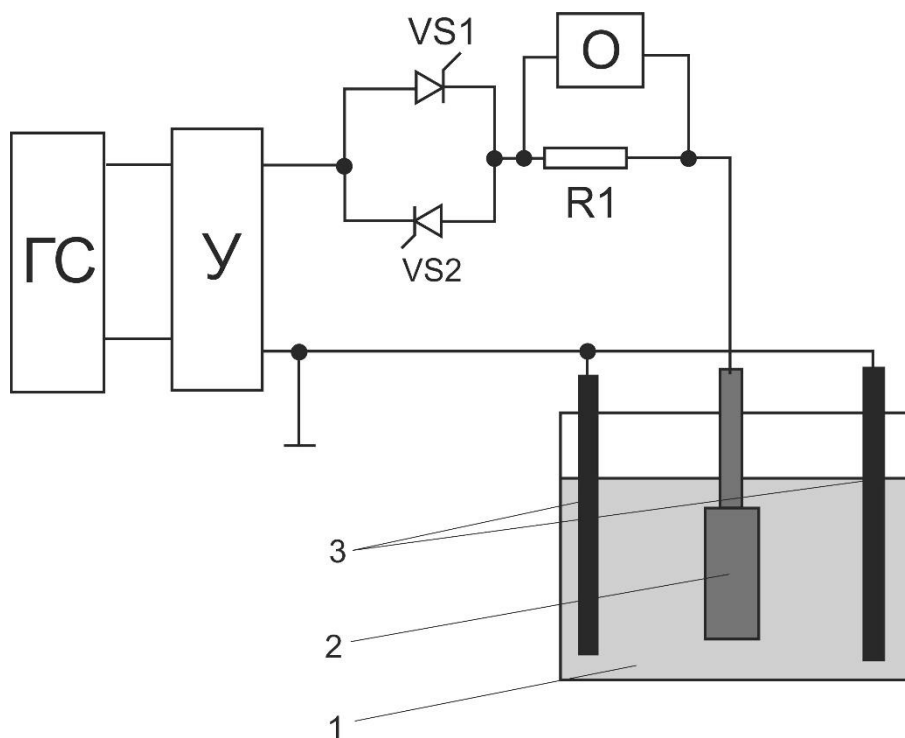


Рис. 3.3. Схема установки для получения асимметричного переменного тока с использованием тиристорov:

ГС – генератор сигналов; У – усилитель; VS1; VS2 – тиристоры;  
R1 – резистор; О – осциллограф; 1 – гальваническая ванна;  
2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательные электроды

Форма тока (напряжения) на нагрузке, имеющей постоянное электрическое сопротивление, будет иметь вид, представленный на рис. 1.9.

Данные формирователи асимметричного переменного тока имеют огромное преимущество перед перечисленными ранее устройствами на основе полупроводниковых диодов, а именно исключается необходимость использования балластных резисторов, на которых теряется большая часть электрической энергии.

Однако при формировании асимметричного переменного тока высокой степени асимметрии тиристор, формирующий малую полуволну, большую часть времени находится в закрытом состоянии, что приводит к отсутствию тока в цепи («пауза» тока), а только затем появляется анодная составляющая тока (т.е. регулировка

степени асимметрии тока осуществляется за счет изменения не амплитуды тока во время импульса, а за счет изменения длительности прямого и обратного импульсов).

Для более глубокого регулирования степени асимметрии тока можно предложить следующие схемы (рис. 3.4). Однако за счет несимметричного потребления тока в полупериоды полностью решить проблему подмагничивания трансформатора в данных схемах не удастся.

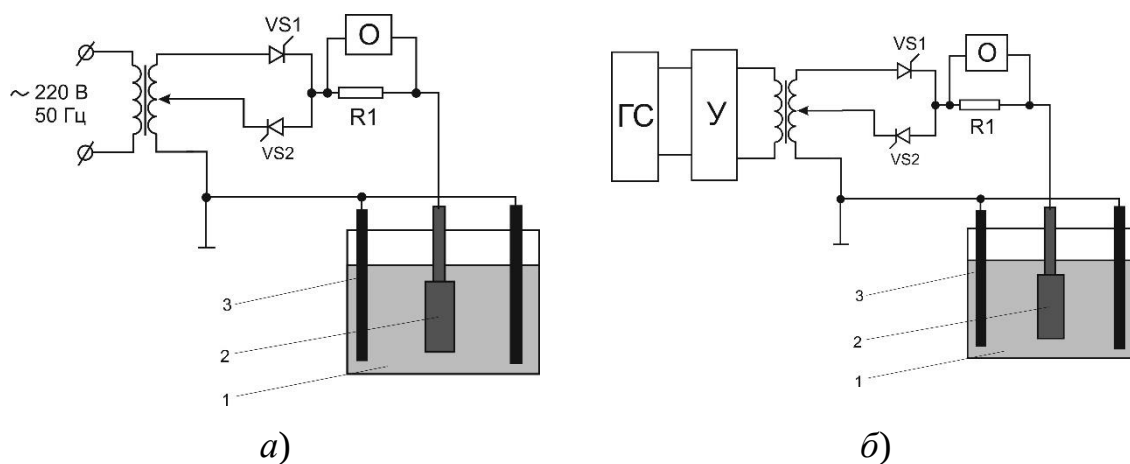


Рис. 3.4. Схемы установок для получения асимметричного переменного тока с возможностью регуляции амплитуды «анодной составляющей» тока (обозначения см. на рис. 3.3)

Избежать вышеперечисленных недостатков можно, если использовать бестрансформаторные формирователи асимметричного переменного тока, работа которых основана на использовании инверторов, работающих в режиме широтно-импульсной модуляции (ШИМ).

Ряд исследователей, например, получали асимметричный переменный ток «наложением переменного тока синусоидальной формы на постоянный ток». В данном случае вводится термин «постоянная составляющая тока» или напряжения (ток или «напряжение смещения») (см. рис. 1.10).

Для проведения лабораторных исследований при необходимости получения небольших токов можно рекомендовать схему установки, приведенную на рис. 3.5. В данной установке переменная составляющая тока берется с одной вторичной обмотки трансформатора, а ее амплитуда регулируется реостатом  $R1$ . Постоянная составляющая получается выпрямлением переменного тока, взятого со второй вторичной обмотки трансформатора. Амплитуда регулируется с помощью реостата  $R2$ .



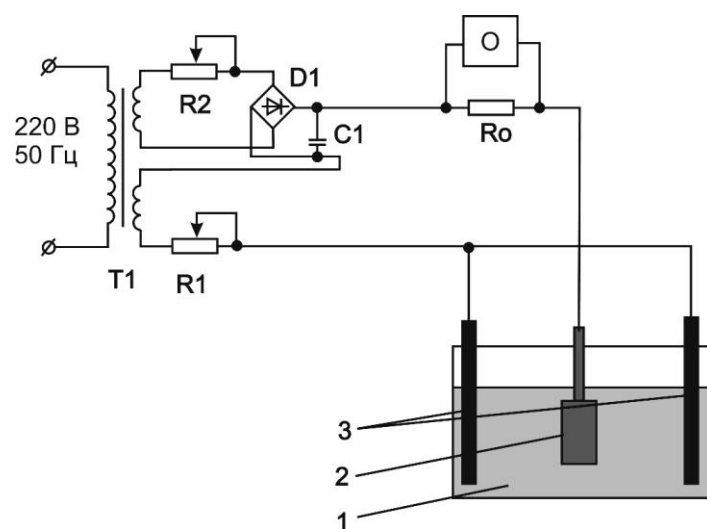


Рис. 3.5. Схема лабораторной установки, позволяющей получать переменный ток с постоянной составляющей:  
 $T1$  – понижающий трансформатор;  $R1$ ;  $R2$  – переменные резисторы;  
 $R_o$  – опорный резистор;  $D1$  – диодный мост;  $C1$  – конденсатор;  
 $O$  – осциллограф; 1 – гальваническая ванна с электролитом;  
 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательные электроды

В настоящее время получить переменный ток с постоянной составляющей можно используя схемы на операционных усилителях – усилителях, имеющих высокий коэффициент усиления и операционную обратную связь (рис. 3.6).

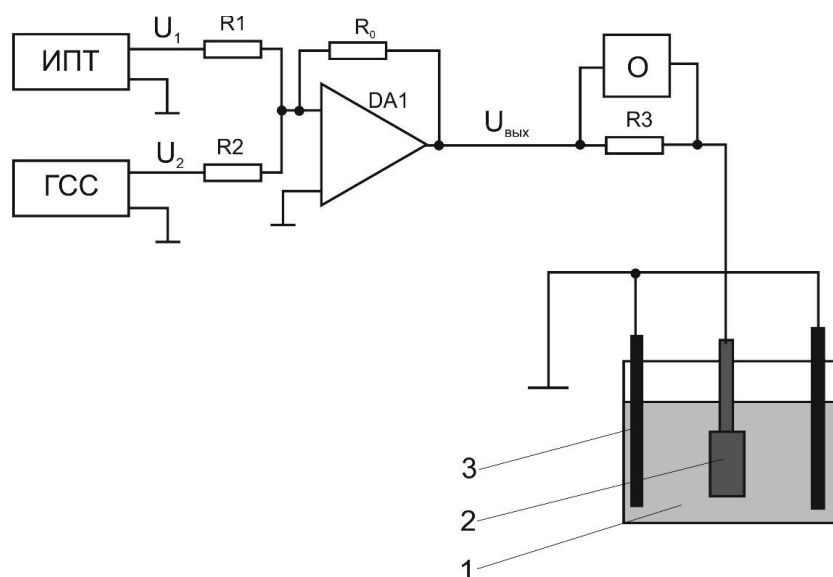


Рис. 3.6. Схема лабораторной установки для формирования переменного тока с постоянной составляющей на операционном усилителе:  
 ИПТ – источник постоянного тока; ГСС – генератор синусоидальных сигналов;  $R_0$ ,  $R1$ ,  $R2$ ,  $R3$  – резисторы;  $DA1$  – операционный усилитель;  
 $O$  – осциллограф; 1 – гальваническая ванна с электролитом; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательные электроды

Выходное напряжение  $U_{\text{вых}}$  в данной установке выражается следующими уравнениями:

$$U_{\text{вых}} = -\frac{U_1}{R_1} \cdot R_0 - \frac{U_2}{R_2} \cdot R_0,$$

$$U_{\text{вых}} = -R_0 \left( \frac{U_1}{R_1} + \frac{U_2}{R_2} \right) = -R_0 (I_1 + I_2).$$

Подключая к выходу мощные усилительные каскады можно создать установку, пригодную для промышленного применения.

В предлагаемых устройствах при изменении амплитуды синусоидального напряжения (тока), а также при изменении напряжения (тока) смещения дополнительно будут меняться одновременно несколько параметров, а именно: длительность прямого и обратного импульса, амплитуда прямого и обратного импульса. Это обстоятельство делает весьма затруднительным проведение эксперимента, так как при исследовании влияния одного параметра на процесс, остальные должны оставаться неизменными.

Так, на рис. 3.7 можно продемонстрировать, как изменение тока смещения может влиять на остальные параметры асимметричного переменного тока.

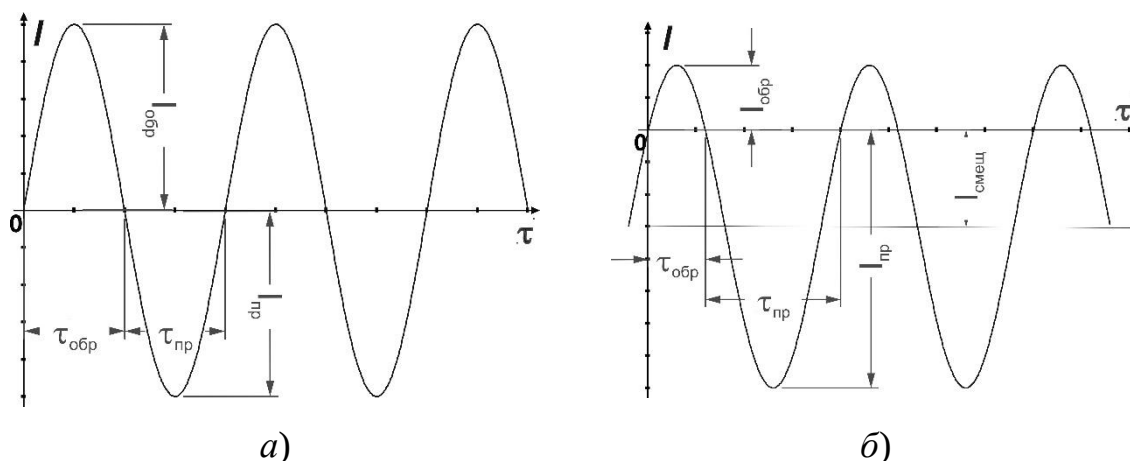


Рис. 3.7. Форма симметричного переменного тока (а) и асимметричного, с постоянной составляющей (б)

Если ток смещения будет выше амплитудного значения переменного тока, то ток, протекающий через систему, менять свою полярность не будет, а будет изменяться только его значение во времени (рис. 3.8).

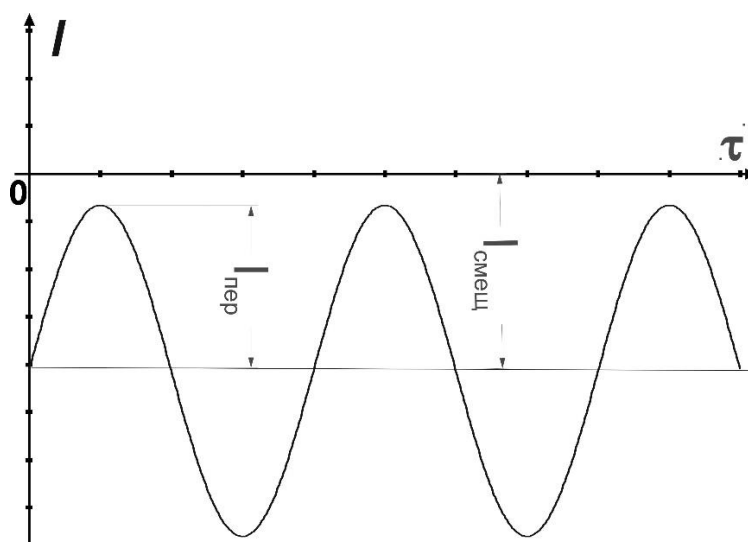


Рис. 3.8. Форма асимметричного переменного тока при  $I_{\text{смест}} > I_{\text{пер}}$

Аналогичные устройства можно встретить и в других отраслях, например, источники питания переменного тока для электродуговой сварки. Для этой цели разработаны устройства, которые позволяют осуществлять раздельное регулирование амплитуды импульсов тока прямой и обратной полярности. Они позволяют формировать импульсы тока длительностью от 1 до 20 мс и обеспечивают амплитудное значение силы тока до 300 А.

Таким образом, появление технологий, позволяющих формировать гальванические покрытия металлами с использованием асимметричного переменного тока, обладающих значительными преимуществами перед стационарным электролизом, способствует развитию и приборной базы, которая позволит формировать переменный ток различной формы и режимов.

### **3.2. Теоретическое обоснование возможности интенсификации процесса электроосаждения металлов при использовании переменного тока**

Наиболее важными причинами изучения процессов электроосаждения металлов при нестационарном электролизе являются:

- предположение о возможности интенсификации процесса формирования гальванических покрытий металлами;
- предположение о возможности формирования покрытий с улучшенным, по сравнению со стационарным электролизом, комплексом эксплуатационных свойств;
- предположение о расширении возможностей управления технологическим процессом за счет большего числа переменных,

а, следовательно, возможность расширения спектра эксплуатационных свойств, а также возможность формирования покрытий сплавами различного состава из одного электролита.

В настоящее время опубликовано достаточно много работ, посвященных использованию асимметричного переменного тока при электролитическом формировании гальванических покрытий металлов и сплавов. В большинстве работ отмечаются преимущества данной технологии перед стационарным электролизом.

Для выяснения возможности и основных причин интенсификации процесса необходимо отдельно рассматривать процессы, скорость которых лимитируется массопереносом и переносом заряда.

### **Процессы, скорость которых лимитируется массопереносом**

Основное уравнение диффузионной кинетики

$$I = -nFD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (3.1)$$

где  $I$  – сила тока;  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимическом акте;  $F$  – постоянная Фарадея;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$  – градиент концентрации на поверхности плоского электрода с учетом

$$\frac{dc_i}{dx} = \text{const} = \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta},$$

где  $c_i^0$  – концентрация  $i$ -го вещества в объеме раствора;  $c_i^s$  – концентрация  $i$ -го вещества у поверхности электрода;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, можно записать в виде:

$$I = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \quad (3.2)$$

Для  $c_i^s = 0$  получается уравнение для предельного диффузионного тока ( $I_d$ ):

$$I_d = \frac{nFD_i c_i^0}{\delta}. \quad (3.3)$$

В случае диффузионной кинетики протекание электродного процесса со скоростью, превышающей предельный ток диффузии, невозможно. Данное утверждение справедливо для любого режима питания гальванической ванны (стационарного или нестационарно-

го). В связи с этим в практической гальванотехнике введено понятие «допустимая плотность тока» – плотность тока, при которой получают покрытия удовлетворительного качества. Превышение допустимой катодной плотности тока (даже на отдельных участках поверхности изделия, расположенных наиболее близко к аноду или на углах изделия) приводит к ухудшению качества осадка. При стационарном электролизе допустимая плотность тока часто составляет  $\frac{1}{2}$  от предельной диффузионной плотности тока.

Анализ уравнения (3.2) позволяет выделить несколько принципиальных возможностей для увеличения скорости процесса, лимитируемого массопереносом, а именно:

- повышение коэффициента диффузии частиц;
- повышение градиента концентрации;
- уменьшение толщины диффузионного слоя.

Изменить значение  $D_i$  можно подбирая лигандный состав электролита, т.е. необходимо добиться такого состава разряжающихся комплексных ионов, чтобы их транспорт осуществлялся не только за счет диффузии, но и другими механизмами, например миграцией в направлении градиента поля. Исследованию данного вопроса огромное внимание уделила Т. Е. Цупак.

Уменьшение толщины диффузионного слоя при использовании постоянного электрического тока достигается использованием перемешивания, барботажа, качания или вибрации катодной штанги, а также с помощью ультразвука и переменного магнитного поля. Данные воздействия на процесс приводят к увеличению рабочей (допустимой) плотности тока.

Для переменного тока также отмечается возможность уменьшения толщины диффузионного слоя. Рядом авторов для объяснения получаемых зависимостей вводится модель двойного диффузионного слоя:

- первый слой (пульсирующий) – непосредственно примыкающий к поверхности электрода. Периодическое изменение тока и потенциала электрода приводит к периодическому изменению концентраций ионов в растворе. Причем амплитуда и частота колебаний концентраций зависит от параметров поляризующего тока (в первую очередь, амплитуда и частота следования импульсов). Толщина пульсирующего слоя, как правило, значительно меньше толщины диффузионного слоя при стационарном электролизе;
- второй слой (стационарный) – слой, следующий за пульсирующим диффузионным слоем. Концентрации электроактивных

частиц в данном слое отличаются от концентрации в объеме раствора, но амплитуда колебаний концентрации очень незначительна, ей можно пренебречь.

Естественно, что такое деление не является строгим, однако модель двойного диффузионного слоя значительно упрощает теоретическое обоснование и расчеты при использовании переменного тока для электроосаждения металлов и сплавов.

В ряде работ показано, что использование переменного тока позволяет без ухудшения качества покрытия вести процесс при плотности тока, близкой или равной предельной диффузионной плотности тока.

Очевидно, что изменение режимов поляризации электрода (переход от стационарного электролиза к нестационарному) может вызвать изменение кинетики процесса. И выводы, сделанные для использования постоянного тока, относящиеся, например, к электрохимической кинетике, будут не справедливы для переменного тока, так как при данном режиме лимитирующая стадия процесса может измениться.

При поляризации электрода переменным током синусоидальной формы изменение концентраций ионов у его поверхности описывается следующим уравнением:

$$C = C_0 - \frac{i_{\max}}{zF\sqrt{D\omega}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot x} \cdot \sin\left(\omega t + \alpha_{\phi} - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot x - \frac{\pi}{4}\right), \quad (3.4)$$

где  $C$  – концентрация разряжающихся частиц у поверхности электрода;  $C_0$  – концентрация разряжающихся частиц в объеме раствора;  $i_{\max}$  – амплитудное значение плотности тока;  $D$  – коэффициент диффузии;  $x$  – расстояние от поверхности электрода;  $\alpha_{\phi}$  – сдвиг фаз, определяемый импедансом системы; остальные обозначения общепринятые.

Решение данного уравнения путем подстановки часто встречающихся значений:

$$C_0 = 0,001 \text{ моль/см}^3;$$

$$i_{\max} = 0,01 \text{ А/см}^2;$$

$$F = 96\,485 \text{ Кл};$$

$$z = 2;$$

$$D = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\delta = 0,001 \text{ см};$$

$$\omega = 2\pi f, \text{ где } f - \text{частота переменного тока, Гц},$$

позволило получить взаимосвязь амплитуды колебаний концентрации электроактивных частиц от частоты переменного тока, амплитудного значения силы тока и расстояния от поверхности электрода вглубь раствора, которые представлены на рис. 3.9 и 3.10.

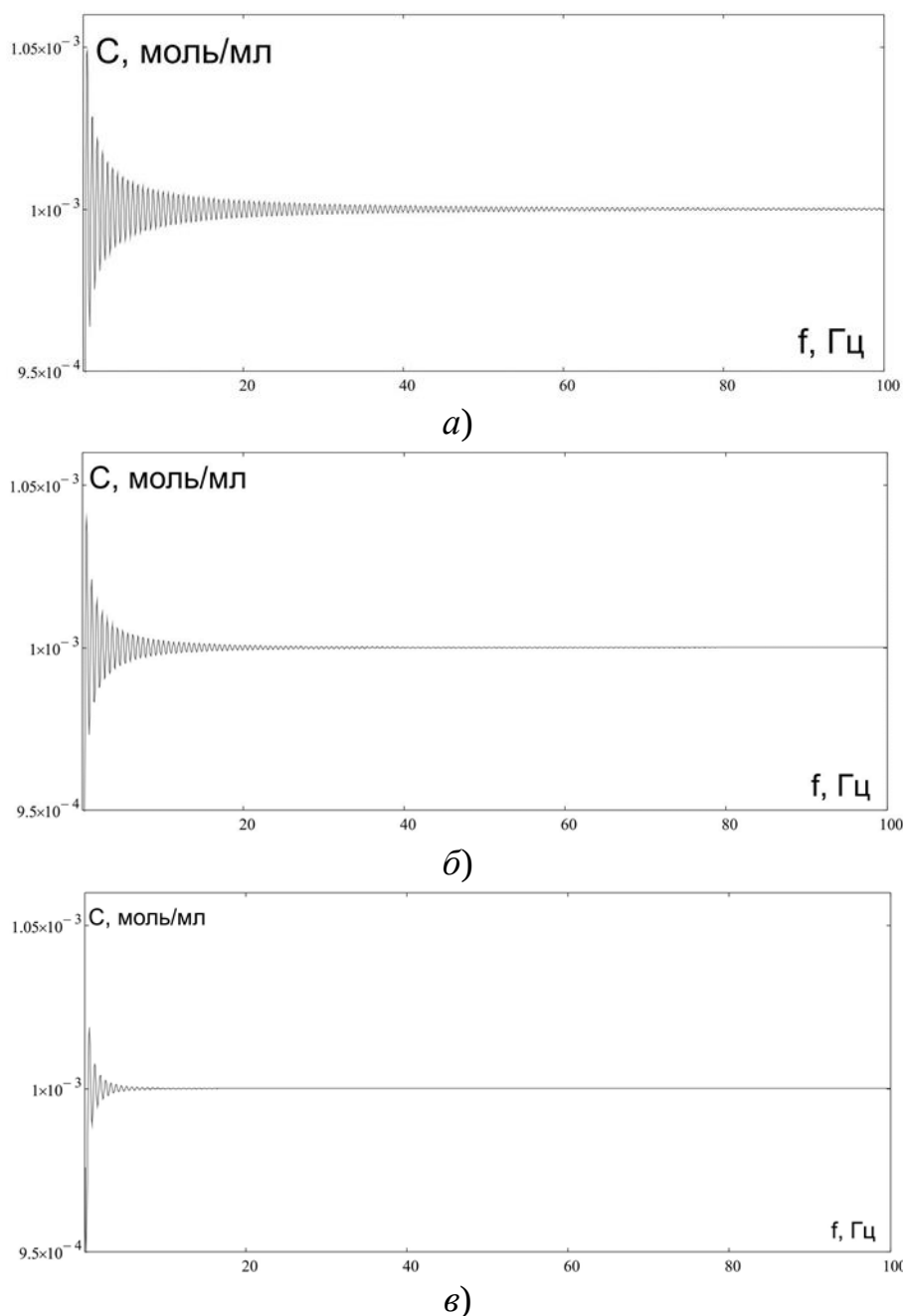
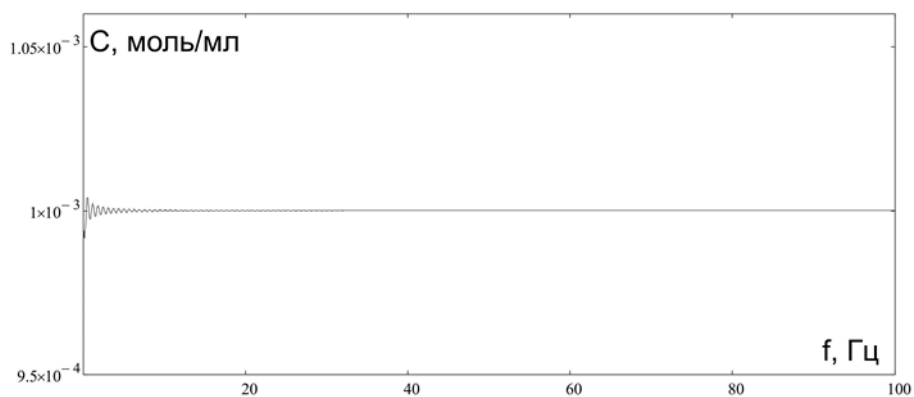
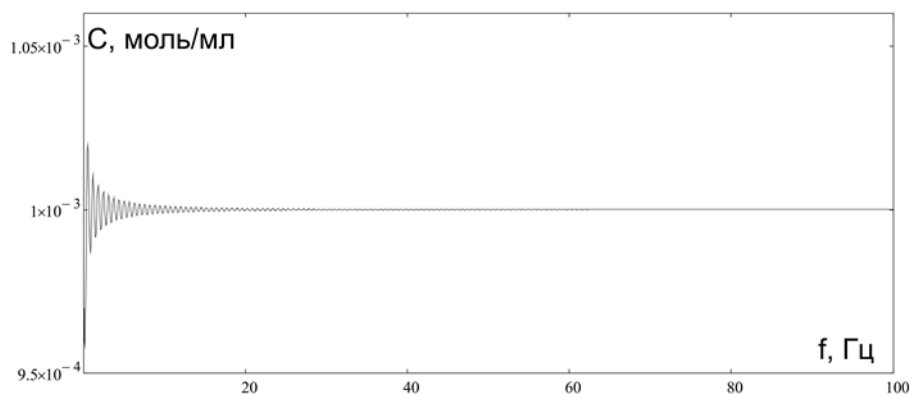


Рис. 3.9. Зависимость концентрации электроактивных частиц от частоты переменного тока синусоидальной формы при амплитудном значении плотности тока  $0,01 \text{ А/см}^2$  и различном удалении от поверхности электрода:

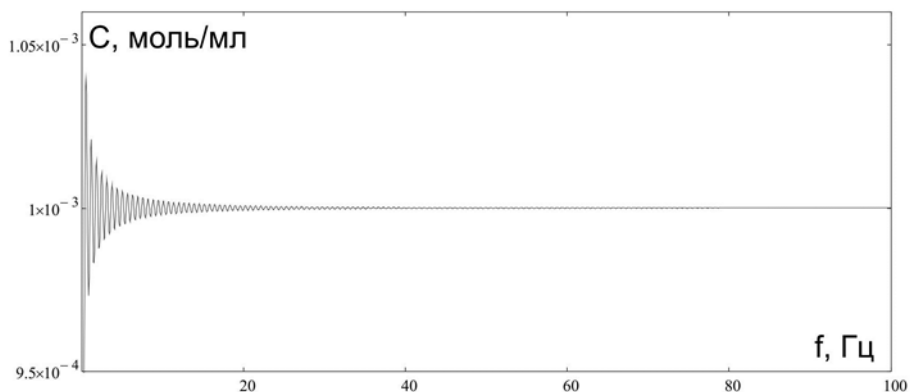
$a - 0,0005 \text{ см}; б - 0,001 \text{ см}; в - 0,0025 \text{ см}$



а)



б)



в)

Рис. 3.10. Зависимость концентрации электроактивных частиц от частоты переменного тока синусоидальной формы при удалении от поверхности электрода на 0,001 см и различных амплитудных значениях плотности тока:

а – 0,001 А/см<sup>2</sup>; б – 0,005 А/см<sup>2</sup>; в – 0,01 А/см<sup>2</sup>

Построение данных зависимостей в координатах  $\left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) = f(x)$

(рис. 3.11) позволяет найти расстояние от поверхности электрода, на котором амплитуда колебаний концентрации станет минимальной



(т.е. установить границу пульсирующего слоя). Полученные зависимости проходят через максимум. Как видно из данных зависимостей, с увеличением частоты переменного тока относительная амплитуда колебаний концентраций, а также глубина проникновения концентрационной волны (толщина пульсирующего диффузионного слоя) уменьшаются.

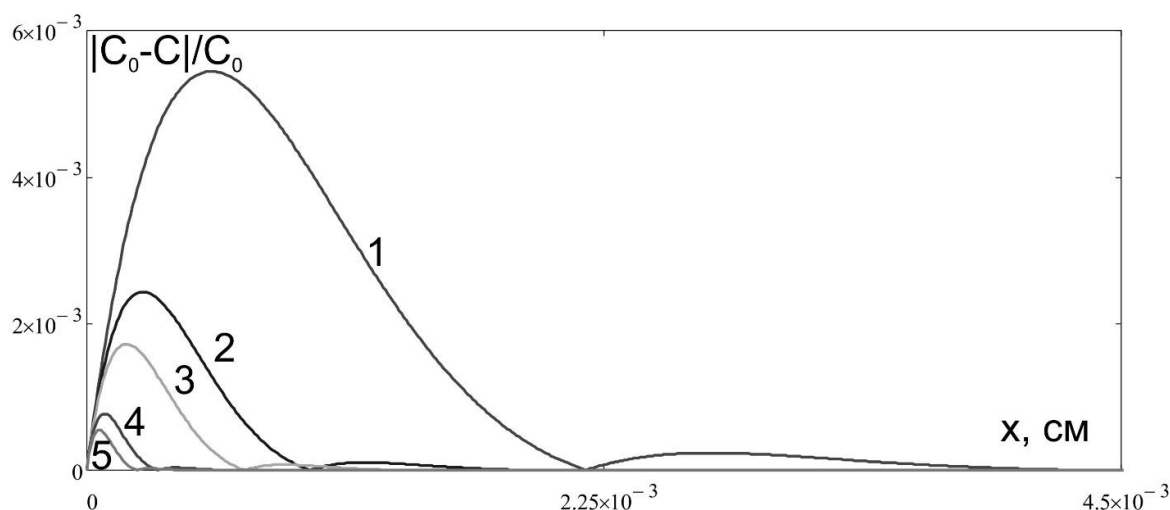


Рис. 3.11. Зависимости  $\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) = f(x)$  при различных частотах переменного тока:  
1 – 1 Гц; 2 – 5 Гц; 3 – 10 Гц; 4 – 50 Гц; 5 – 100 Гц

Получаемые зависимости находятся в полном соответствии со значениями, вычисленными по формуле, приведенной Ю. М. Полукаровым (табл. 3.1):

$$x = 2\pi\sqrt{\frac{2D}{\omega}},$$

или с учетом  $\omega = 2\pi f$

$$x = 2\sqrt{\frac{\pi \cdot D}{f}}.$$

Из вышесказанного, с учетом уравнения диффузионной кинетики (3.1) можно сделать вывод о том, что повышение интенсивности процесса электроосаждения металлов при использовании переменного тока возможно (в случае диффузионной кинетики) за счет уменьшения толщины диффузионного слоя.

**Значения глубины проникновения концентрационной волны  
(толщины пульсирующей части диффузионного слоя)  
при различных частотах переменного тока**

| Частота переменного тока, Гц | Глубина проникновения концентрационной волны, см |
|------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1                            | $4,3 \cdot 10^{-3}$                              |
| 5                            | $1,9 \cdot 10^{-3}$                              |
| 10                           | $1,4 \cdot 10^{-3}$                              |
| 50                           | $0,6 \cdot 10^{-3}$                              |
| 100                          | $0,4 \cdot 10^{-3}$                              |

С другой стороны, за короткое время импульса прикатодное пространство не успевает сильно обедняться разряжающимися ионами и градиент концентрации ( $C_0 - C_\sigma$ ) снижается, что, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости массопереноса и уменьшению допустимой катодной плотности тока.

Увеличить скорость процесса путем применения переменного тока можно за счет предотвращения пассивации анодов и повышения анодной плотности тока. Этого можно добиться в случае, если скорость процесса электроосаждения металла лимитируется скоростью анодных процессов (например, при пассивации анодов). В ряде работ указывается на возможность увеличения скорости анодного растворения металлов при использовании переменного тока.

При включении тока, по аналогии со стационарным электролизом, диффузионный слой, копируя микрорельеф поверхности, распространяется вглубь раствора. По мере этого амплитуда колебаний уменьшается и пульсирующая часть диффузионного слоя плавно переходит в стационарную его часть. Колебания концентрации электроактивных частиц в приэлектродной области приводят к выравниванию диффузионных условий вдоль всей поверхности образца, что приводит к улучшению качества покрытия и возможности сглаживания (выравнивания) поверхности при использовании электроосаждения на переменном токе.

Данное обстоятельство позволяет при неизменном качестве покрытия проводить процесс электроосаждения металлических покрытий при более высоких плотностях тока.

Улучшение качества покрытий при использовании переменного тока можно объяснить еще и тем, что во время паузы или обратных импульсов тока (анодная составляющая) наблюдается

пассивирование поверхности (особенно микровыступов), а также растворение металла с поверхности последних.

По мнению С. С. Кругликова и Н. Е. Некрасовой, влияние реверсированного режима импульсного тока на равномерность распределения металла по поверхности основы может быть различно и зависит от кинетических особенностей процессов, протекающих в катодный и анодный полупериоды, электропроводности раствора, геометрических особенностей покрываемой детали. Авторы для определения эффекта реверсированного режима (улучшение или ухудшение распределения металла) предлагают проводить анализ кинетических особенностей процесса. Так, при преобладании поляризуемости катодного процесса ( $\left| \frac{dE}{di} \right|_k$ ) над поляризуемостью анодного процесса ( $\left| \frac{dE}{di} \right|_a$ ) наблюдается улучшение равномерности распределения покрытия. При  $\left| \frac{dE}{di} \right|_k = \left| \frac{dE}{di} \right|_a$ , по мнению авторов, наблюдается отсутствие влияния реверсированного режима на равномерность распределения металлов, а при  $\left| \frac{dE}{di} \right|_k < \left| \frac{dE}{di} \right|_a$  – ухудшение равномерности распределения.

Однако применять парциальные поляризационные кривые, полученные на постоянном токе, для прогнозирования влияния реверсированного режима электролиза на равномерность распределения металла, не совсем корректно. Это связано с тем, что поляризация электрода зависит и от скорости изменения потенциала, поэтому при разной частоте тока поляризуемость может быть различной. Также следует обратить внимание на допущение, которое сделали авторы: выход по току для процесса в катодный и анодный полупериоды равен 100 %.

На равномерность распределения покрытия по поверхности электрода, помимо поляризации в катодном и анодном полупериодах, будет оказывать немаловажное влияние и зависимость выхода по току металла при изменении плотности тока.

В данном случае можно выделить два предельных случая:

- 1) при  $\frac{d(BT_k)}{di_k} < 0$  и  $\frac{d(BT_a)}{di_a} > 0$  будет наблюдаться улучшение

распределения металла по поверхности покрываемой детали;

2) при  $\frac{d(BT_k)}{di_k} > 0$  и  $\frac{d(BT_a)}{di_a} < 0$  будет наблюдаться ухудше-

ние распределения металла по поверхности покрываемой детали.

Влияние обратных импульсов тока на протекание суммарного процесса формирования гальванического осадка может быть различно. В зависимости от природы металла и состава электролита возможны два варианта:

1. Металлы, которые в исследуемых растворах подвергаются активному растворению во время обратных импульсов (медь, цинк, кадмий, индий, свинец и др.). При растворении металла происходит увеличение приэлектродной концентрации ионов металла, активация поверхности перед осаждением металла в прямом импульсе, а также наблюдается выравнивание микрорельефа покрытия вследствие наиболее активного растворения с поверхности микровыступов и граней. Для данного случая использование реверсированных режимов обосновано и целесообразно.

2. Металлы, которые в исследуемых растворах пассивируются (никель, железо, хром и др.). При образовании пассивной пленки, с одной стороны, не происходит активного растворения металла и выравнивания приэлектродной и объемной концентраций по ионам металла, но с другой стороны, пассивация поверхности приводит к смещению электродного потенциала в прямом импульсе в область более отрицательных значений потенциалов, способствуя формированию более мелкокристаллических осадков, что позволяет повысить рабочую плотность тока в прямом импульсе. При этом пассивация наиболее выражена на выступах и гранях, поэтому также возможен эффект выравнивания. Для данного случая использование реверсированного режима менее целесообразно, однако при определенном анионном составе, значении плотности тока в обратном импульсе и некоторых других параметрах процесса может быть весьма эффективно.

При рассмотрении вопроса о влиянии реверса на равномерность распределения металла необходимо учитывать возможность накопления в электролите частиц с промежуточными степенями окисления. Нами было экспериментально установлено, что в кислом лактатном электролите лужения на основе Sn (IV) применение реверсированного режима электролиза недопустимо, так как в анодный полупериод происходит растворение олова с покрытия до двухвалентного состояния, что приводит к выпадению осадка. Аналогичный эффект наблюдается в кислых электролитах индирования, содержащих анионы брома и йода.

Таким образом, говорить о возможности улучшения распределения металла и интенсификации процесса при использовании переменного тока можно только применительно к конкретному покрытию, электролиту и режиму.

### **Процессы, скорость которых лимитируется стадией разряда-ионизации**

В случае замедленной стадии разряда-ионизации скорость процесса определяется уравнением:

$$i = i_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta} \right),$$

где  $i$  – плотность тока, протекающая через границу раздела электрод-электролит;  $i_0$  – плотность тока обмена;  $\alpha$  – коэффициент переноса;  $z$  – число электронов, принимающих участие в элементарном электрохимическом акте;  $\eta$  – перенапряжение (остальные обозначения стандартные).

Плотность тока обмена определяется уравнением:

$$i_0 = k_+ C_M C_B e^{\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon_0} = k_- C_O e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varepsilon_0},$$

где  $C_M$  – концентрация ад-атомов металла на поверхности электрода;  $C_B$  – концентрация восстановленной формы вещества;  $C_O$  – концентрация окисленной формы вещества;  $k_+$  и  $k_-$  – множители, включающие в себя значения энергии активации ( $E_a$ ) катодного и анодного перехода при определенном потенциале электрода, а также включают способность поверхности электрода к приему ад-атомов (она может быть константой при малой степени заполнения поверхности ад-атомами):

$$k_+ = \text{const}_+ \cdot e^{-\frac{E_a^+}{RT}};$$

$$k_- = \text{const}_- \cdot e^{-\frac{E_a^-}{RT}}.$$

Анализируя приведенные выше уравнения, можно сделать вывод о том, что главными факторами, определяющими скорость процесса в области электрохимической кинетики, являются:

- плотность тока обмена;
- энергия активации;
- механизм переноса заряда.

Таким образом, изменение скорости протекания электрохимического процесса при использовании переменного тока можно объяснить изменением кинетических параметров лимитирующей стадии или изменением лимитирующей стадии процесса, а также перераспределением тока между параллельными процессами, проходящими на поверхности электрода при заданной величине поляризации.

### **3.3. Исследование влияния асимметричного переменного тока на процессы электроосаждения различных металлов**

Можно выделить основные параметры переменного тока, которые наряду с составом электролита, температурой, материалом электродов оказывают влияние на катодные и анодные процессы, протекающие при использовании асимметричного переменного тока квазисинусоидальной формы.

В первую очередь к таким параметрам относят:

- 1) наличие или отсутствие измерения направления протекания тока в системе (реверсированный режим);
- 2) амплитудные значения тока в прямом и обратном направлениях, а точнее их соотношение ( $\beta$ ), которое называется фактором или коэффициентом асимметрии тока:

$$\beta = \frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{обр}}},$$

где  $i_{\text{пр}}$  – амплитудное значение плотности тока в прямой полупериод;  
 $i_{\text{обр}}$  – амплитудное значение плотности тока в обратный полупериод.

Для процессов формирования гальванических покрытий металлами и сплавами зачастую в литературе приводится «старая» терминология: катодная составляющая ( $i_k$ ) и анодная составляющая ( $i_a$ ) плотности тока:

$$\beta = \frac{i_k}{i_a};$$

3) длительность прямого и обратного полупериодов, а при равной их длительности – частота.

Изменяя данные параметры, можно найти их оптимальные значения, которые способствуют формированию гальванических покрытий с максимальной скоростью и выходом по току, а также требуемого качества и обладающих необходимым комплексом эксплуатационных свойств. К сожалению, за счет большого числа параметров, влияющих на процесс, и их сложной взаимосвязи друг с другом создание адекватной математической модели, используя которую можно определить значения данных параметров, в настоящее время весьма трудная задача. Поэтому практически единственным способом для нахождения оптимальных условий проведения процесса на переменном токе остается эксперимент, но основанный на предварительных теоретических предположениях и результатах кинетических исследований.

### **Главное**

1. Существует большой выбор устройств для формирования асимметричного переменного тока квазисинусоидальной формы. В настоящее время наиболее целесообразно получать переменный ток с постоянной составляющей, используя схемы на операционных усилителях.

2. Для установления возможности интенсификации процесса при использовании асимметричного переменного тока необходимо учитывать характер лимитирующей стадии процесса. Так, для процессов с замедленной стадией массопереноса основными причинами, объясняющими интенсификацию, можно назвать: уменьшение толщины диффузионного слоя, повышение градиента концентрации. Для процессов с замедленной стадией разряда повышение скорости можно объяснить изменением кинетических параметров лимитирующей стадии или изменением самой лимитирующей стадии процесса, а также перераспределением тока между параллельными процессами, проходящими на поверхности электрода при заданной величине поляризации.

3. При использовании реверсивного режима электролиза в ряде случаев наблюдается благоприятное влияние этого режима на равномерность распределения металла по поверхности катода. Помимо преобладания поляризации катодного процесса над анодным, улучшению распределения металла также способствует определенная зависимость выхода металла по току от плотности тока.

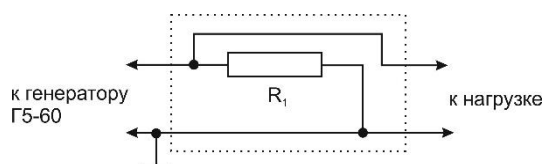
4. Применение асимметричного переменного тока квазисинусоидальной формы для формирования гальванических покрытий сплавами нецелесообразно. Нелинейный характер нарастания силы тока и потенциала во время прямого и обратного полупериодов приводит к получению в разные моменты времени осадков, имеющих разный состав по компонентам сплава и примесям, обладающих различными свойствами. Использование данного режима допустимо, если полученный осадок удовлетворяет по качеству и валовому составу (содержание компонента, отнесенное ко всей массе покрытия), а также подлежит оплавлению.



## Глава 4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСОВ ТОКА ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

### 4.1. Установки для получения импульсного тока прямоугольной формы

Для лабораторного исследования влияния импульсного тока прямоугольной формы на процессы электроосаждения металлов и сплавов можно предложить серийно выпускаемые генераторы импульсов, например Г5-60 и подобные. Данный генератор имеет встроенный усилитель мощности, рассчитанный на ток 200 мА при нагрузке 50 Ом. Имеется возможность задавать смещение (постоянная составляющая), формировать реверсивные импульсы. Длительность периода и импульсов можно изменять в очень широких пределах, что более чем достаточно для электрохимических исследований по осаждению металлов. Однако в соответствии с руководством по эксплуатации, электрическое сопротивление нагрузки не должно быть менее 50 Ом. Для этого в комплекте с данным прибором поставляется нагрузка, выполненная в отдельном блоке (рис. 4.1).



а)



б)

Рис. 4.1. Схема (а) и внешний вид (б) нагрузки для генератора Г5-60

Для обеспечения протекания тока через гальваническую ванну необходимо переделать конструкцию данной нагрузки в соответствии с предлагаемой схемой (рис. 4.2).

Амплитудное значение силы тока в импульсе необходимо контролировать с помощью осциллографа, подключенного параллельно к резистору  $R_1$ . Так как сопротивление данного резистора постоянно, то измерение падения напряжения на нем позволяет оценить величину силы тока. Учитывая, что сопротивление раствора электролита значительно меньше, чем сопротивление применяемой нагрузки (50 Ом), данная схема будет обеспечивать гальваностатический режим импульсного электролиза (см. рис. 1.13).

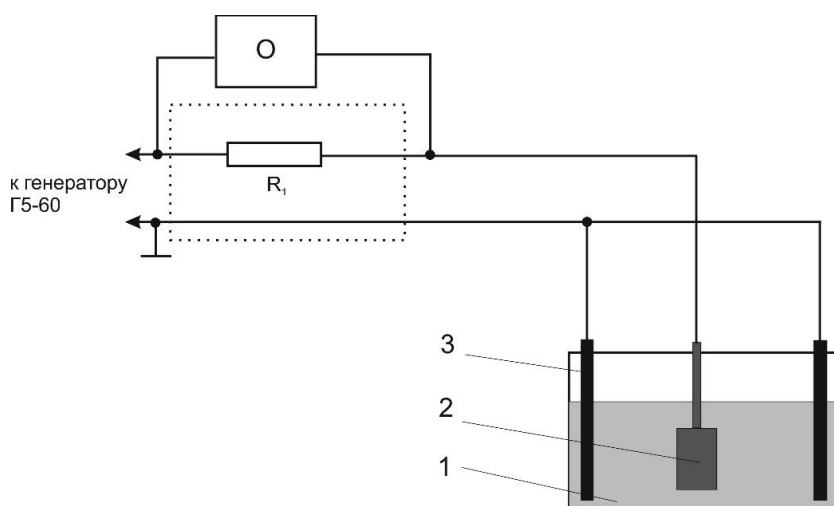


Рис. 4.2. Схема подключения гальванической ванны к генератору Г5-60 через внешнюю нагрузку, измененной конструкции:

$R_1$  – резистор сопротивлением 50 Ом и мощностью не менее 2 Вт;  
 О – осциллограф; 1 – гальваническая ванна с электролитом; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательные электроды

Для формирования импульсного тока прямоугольной формы различной частоты и режимов (реверсивные импульсы, импульс-пауза, импульс большей амплитуды – импульс меньшей амплитуды) можно предложить схему следующей установки (рис. 4.3).

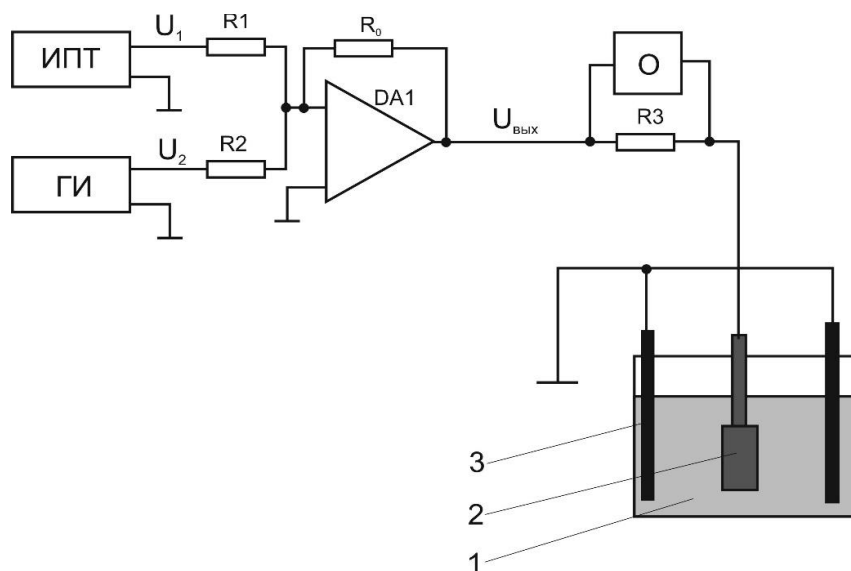


Рис. 4.3. Схема лабораторной установки для формирования импульсного тока прямоугольной формы с постоянной составляющей на операционном усилителе: ИПТ – источник постоянного тока;

ГИ – генератор прямоугольных импульсов;  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – резисторы;

$DA1$  – операционный усилитель; О – осциллограф;  
 1 – гальваническая ванна с электролитом; 2 – рабочий электрод;  
 3 – вспомогательные электроды

Изменяя амплитуду постоянного напряжения ( $U_1$ ) и прямоугольных импульсов ( $U_2$ ), можно получать все режимы, приведенные на рис. 4.4.

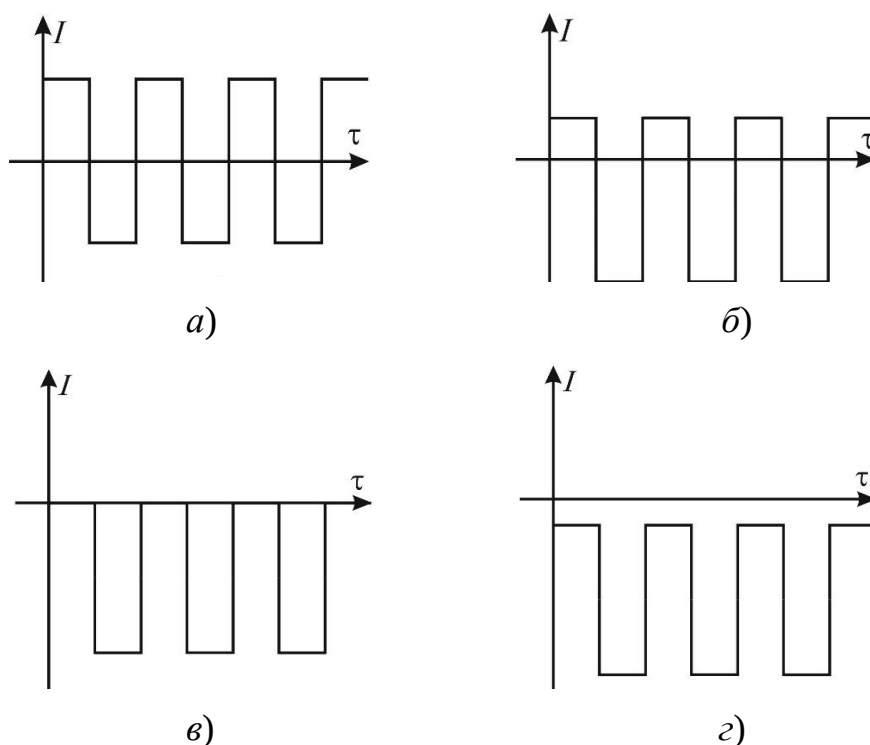


Рис. 4.4. Различные режимы прямоугольного импульсного тока:

- а* – симметричные импульсы тока;
- б* – реверсивный импульсный ток прямоугольной формы;
- в* – униполярный импульсный ток прямоугольной формы;
- г* – униполярный импульсный ток прямоугольной формы со смещением

Заменяя в данной схеме (см. рис. 4.3) генератор импульсов прямоугольной формы на генератор импульсов другой формы (треугольной, пилообразной и др.), можно получать практически любые по форме и длительности импульсы тока.

Однако по своему влиянию на процесс и перспективам практического применения для электроосаждения металлических покрытий наибольший интерес имеют импульсы тока прямоугольной формы.

Выходную мощность данных установок можно повысить с помощью каскадов усилителей мощности, что позволяет использовать их в условиях реального промышленного производства.

Аналогами данных режимов можно назвать режимы реверсированного тока, формируемые с помощью мощных контакторов, приводимых в действие управляющими системами или вручную. Однако данные установки не позволяют работать с малыми

длительностями импульсов и пауз, а в момент включения и выключения тока возможны искажения формы тока (рис. 4.5), обусловленные процессами, протекающими между контактирующими поверхностями в момент замыкания или размыкания контактов («дребезг контактов»).

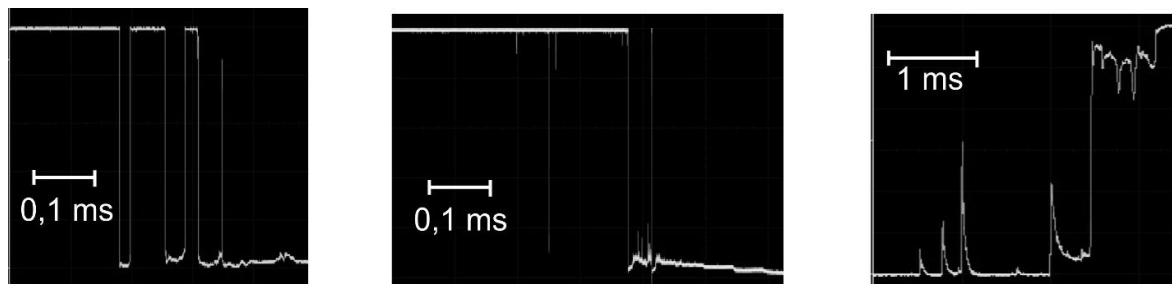


Рис. 4.5. Осциллограммы процессов включения и выключения тока механическими размыкателями

Данные искажения имеют незначительное влияние при больших длительностях импульсов и пауз (минуты – десятки секунд). При уменьшении длительностей импульсов и пауз роль этих процессов возрастает, что делает невозможным использование данных систем для формирования прямоугольного импульсного тока.

Следует подчеркнуть, что приведенные осциллограммы характерны для кнопочного выключателя, через контакты которого пропускается ток в несколько миллиампер. Увеличение силы тока в цепи приведет к еще большим искажениям.

Исследование влияния импульсного тока прямоугольной формы на процессы электроосаждения металлов и сплавов позволило выявить несомненные преимущества данного режима перед стационарным электролизом в плане формирования покрытий с улучшенным комплексом свойств, отмечаются и другие преимущества этого режима.

Однако массовое внедрение данных технологий ограничивается высокой ценой оборудования и невысоким уровнем распространения промышленных источников импульсного тока. Немаловажным ограничивающим фактором является более высокая сложность как самих процессов, так и систем управления процессом, что требует соответствующей подготовки персонала гальванического цеха.

В монографии Н. А. Костина и В. С. Кублановского «Импульсный электролиз сплавов» (1996) приводится обзор серийно выпускаемых и перспективных моделей источников питания гальванических ванн импульсным током. Имеются функциональные электрические

схемы, основные параметры и технические характеристики данных установок. В монографии Н. А. Костина, В. С. Кублановского и В. А. Заблудовского «Импульсный электролиз» авторы приводят структурную схему микропроцессорной системы управления процессом электролиза с возможностью контроля как тока, так и потенциала электрода.

Сегодня практически все мировые производители силовой электрической техники, в том числе источников тока для гальванического производства, предлагают источники тока для импульсного электролиза (рис. 4.6). Особенно актуально данное направление при производстве современных высокоточных многослойных печатных плат, например, для 5G-технологии.



Рис. 4.6. Внешний вид силовых модулей (а) и сенсорного блока управления (б) ModuPulse™ the KraftPowercon Modular PPR

## 4.2. Теоретические аспекты влияния импульсов тока прямоугольной формы на процессы электрохимического осаждения металлов и сплавов (гальваностатический режим импульсного электролиза)

Исследование процессов, протекающих на поверхности электрода и в приэлектродном пространстве при поляризации его импульсами прямоугольной формы, стали проводить более полувека назад. Актуальность данных работ обусловлена возможностью

формирования покрытий лучшего качества и при более высоких значениях катодной плотности тока. Использование реверсированных режимов импульсного тока позволяет снизить тормозящее действие анодных процессов (пассивация) на суммарный процесс, а также получать более равномерные покрытия.

Благоприятное влияние коротких импульсов тока на морфологию и качество покрытий большинство авторов связывает с тем, что при высоких плотностях тока (близких к предельной диффузионной) возрастает перенапряжение и, следовательно, увеличивается количество центров кристаллизации. Таким образом, покрытия получают более мелкокристаллические. Данный прием используется в гальванотехнике уже давно и известен под названием «толчок тока».

Однако слишком большая длительность импульса приводит к существенному обеднению приэлектродного пространства электроактивными частицами, что влечет за собой ухудшение качества покрытий.

В связи с вышеизложенным, для обеспечения максимально эффективного режима электролиза необходимо найти те значения амплитуды силы тока и длительности импульса, при которых наблюдается формирование покрытий высокого качества и имеющих мелкокристаллическую структуру. Таким образом, наиболее важными факторами импульсного тока являются значения количества электричества в прямом и обратном импульсах, а точнее их соотношение.

Амплитудное значение силы тока в прямом импульсе может достигать очень высоких (по сравнению со стационарным электролизом) значений, но при условии малой длительности импульса, при увеличении длительности импульса сила тока будет уменьшаться. Следует также учитывать, что бесконечно уменьшать длительность импульса нельзя, так как при этом возрастает доля тока, затрачиваемая на перезарядку ДЭС, и электрохимический разряд ионов прекращается.

Теоретически установить взаимосвязь и наметить план исследования можно используя зависимости поверхностной концентрации электроактивных частиц от различных факторов, в первую очередь:

- от формы и режима импульсного тока;
- амплитудного значения плотности тока в импульсе;
- длительности импульса и паузы;
- толщины диффузионного слоя (параметров процесса доставки разряжающихся частиц к поверхности электрода).

Однако в связи с многофакторностью данных зависимостей окончательное решение можно будет принять только после проведения экспериментальных исследований, доказывающих данные расчеты и справедливость принятых допущений и упрощений.

Взаимосвязь между концентрацией частицы в диффузионном слое от времени при различных условиях протекания процесса устанавливает математическое выражение второго закона Фика (уравнение нестационарной диффузии):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right),$$

где  $C$  – концентрация электроактивных частиц;  $x, y, z$  – координаты приэлектродного пространства, где определяется значение концентрации;  $\tau$  – время;  $D$  – коэффициент диффузии для исследуемых частиц.

Допуская, что транспорт частиц к поверхности электрода идет в одной плоскости (т.е. распространяется на диффузию и миграцию, но не распространяется на конвекцию), можно представить данное выражение в одномерном виде:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right),$$

где  $x$  – расстояние от поверхности электрода, на котором определяется концентрация электроактивных частиц.

Электролиты, применяемые для электроосаждения металлов и сплавов, помимо электроактивных частиц содержат в большом количестве ионы, не участвующие в разряде на поверхности электрода (фоновый электролит). Учитывая это, можно допустить, что транспортировка разряжающихся частиц идет преимущественно за счет диффузии, а миграция электроактивных частиц протекает незначительно.

В большинстве работ по использованию импульсного тока прямоугольной формы речь идет именно о гальваностатическом режиме, который в самом простейшем случае, как это отмечалось в разделе 4.1, можно обеспечить с помощью использования источника импульсного тока, подключенного к ячейке через добавочный резистор, имеющий электрическое сопротивление гораздо большее, чем сопротивление ячейки. Для данного режима уравнение Фика при линейной нестационарной диффузии запишется в следующем виде:

$$\frac{dC(x, \tau)}{d\tau} = D \cdot \frac{d^2 C(x, \tau)}{dx^2}.$$

При отсутствии тока концентрация электроактивных частиц у поверхности электрода равна объемной концентрации:

$$C(x, 0) = C_0.$$

При включении тока концентрация разряжающихся частиц у поверхности электрода снижается, причем наибольшие изменения наблюдаются вблизи поверхности электрода, по мере удаления от поверхности концентрация увеличивается и приближается к объемной:

$$C(\infty, \tau) = C_0.$$

Во время гальваностатического импульса наряду с уменьшением концентрации увеличивается толщина диффузионного слоя ( $\delta$ ), что создает предпосылки для постоянства градиента концентрации электроактивных частиц во времени. Таким образом, в выражении

$$i = nFD \cdot \frac{C_0 - C}{\delta}$$

градиент концентрации  $\frac{C_0 - C}{\delta} = \frac{i}{nFD} = \text{const}.$

Решение уравнения Фика с вышеперечисленными граничными условиями приведет к выражению вида

$$C(x, \tau) = C_0 + \frac{i \cdot x}{n \cdot F \cdot D} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}}\right) - \frac{2 \cdot i}{\sqrt{\pi} \cdot n \cdot F} \cdot e^{\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot \tau}\right)} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{D}}.$$

Подстановка наиболее часто встречаемых на практике величин, а именно:

$$n = 2;$$

$$D = 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{с}};$$

$$F = 96\,485 \text{ Кл};$$

$$i = 0,1 \frac{\text{А}}{\text{см}^2};$$

$$C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{см}^3},$$



позволяет графически (рис. 4.7) представить зависимость изменения концентрации электроактивных частиц вблизи поверхности электрода при различных значениях времени (длительности импульса).

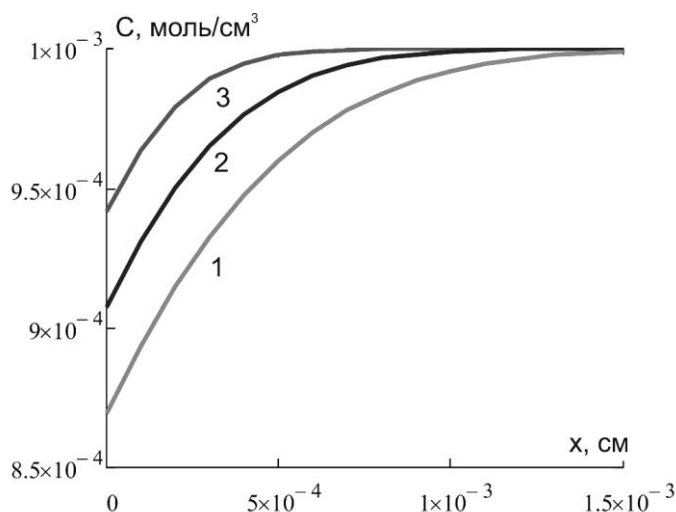


Рис. 4.7. Зависимость концентрации электроактивных частиц от расстояния от поверхности электрода при различных длительностях импульса: 1 – 0,1 с; 2 – 0,05 с; 3 – 0,02 с

Анализ полученной графической зависимости позволяет определить зависимость границы диффузионного слоя при различных длительностях импульса. Уменьшение длительности импульса приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя, что в свою очередь влечет за собой снижение диффузионных ограничений процесса.

Представление зависимости концентрации у поверхности электрода от времени позволяет найти такую важную величину гальваностатического режима импульсного электролиза, как «переходное время», т.е. значение времени, при котором приэлектродная концентрация снижается до 0 (рис. 4.8).

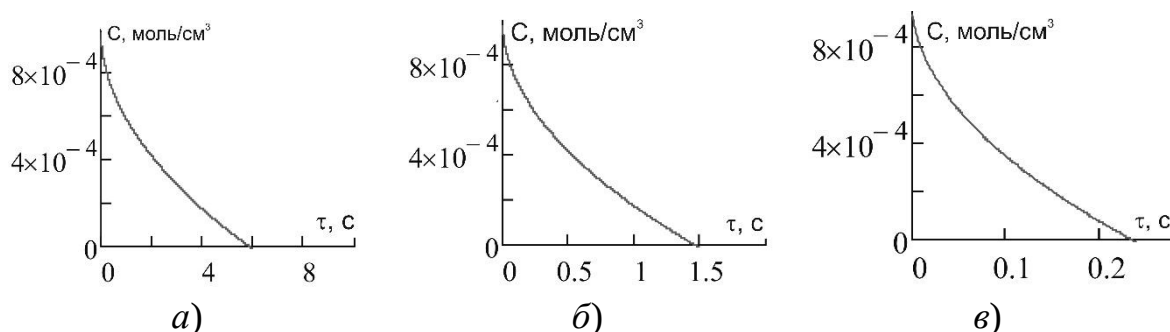


Рис. 4.8. Зависимость концентрации электроактивных частиц у поверхности электрода от времени при различных значениях плотности тока: а – 0,1 А/см²; б – 0,2 А/см²; в – 0,5 А/см²

При использовании импульсного тока концентрация электроактивных частиц у поверхности электрода ( $x = 0$ ) изменяется во времени, и данная зависимость определяется основными параметрами импульсного тока: амплитудным значением плотности тока в прямом и обратном импульсах, длительностью прямого и обратного импульса или паузы. Оценить данную зависимость можно с помощью уравнений:

- для концентрации электроактивных частиц во время прямого импульса:

$$C_1(\tau, t) = C_0 - G_1 \cdot \delta - \frac{8\delta(G_2 - G_1)}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\tau} e^{(-m^2 \cdot a \cdot \tau)} \cdot \frac{e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - e^{(m^2 \cdot a \cdot \tau_u)}}{m^2 \cdot (e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - 1)} + \frac{8\delta}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\tau} \left( \frac{e^{(-m^2 \cdot a \cdot \tau)}}{m^2} \cdot \left( G_1 + (G_2 - G_1) \cdot \frac{e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - e^{(m^2 \cdot a \cdot \tau_u)}}{(e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - 1)} \right) \right); \quad (4.1)$$

- для концентрации электроактивных частиц во время обратного импульса:

$$C_2(\tau, t) = C_{01} - G_2 \cdot \delta - \frac{8\delta(G_1 - G_2)}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\tau} \left( e^{(-m^2 \cdot a \cdot \tau)} \cdot \frac{e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - e^{(m^2 \cdot a \cdot \tau_u)}}{m^2 \cdot (e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - 1)} \right) + \frac{8\delta}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\tau} \left( \frac{e^{(-m^2 \cdot a \cdot \tau)}}{m^2} \cdot \left( G_1 + (G_2 - G_1) \cdot \frac{e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - e^{(m^2 \cdot a \cdot \tau_u)}}{(e^{(m^2 \cdot a \cdot T)} - 1)} \right) \right), \quad (4.2)$$

где  $G_1 = \frac{i_{\text{пр}}}{zFD}$ ;  $G_2 = \frac{i_{\text{обр}}}{zFD}$ ; остальные обозначения, как в выражении 3.4.

Решение данных выражений для частного случая:

$$C_0 = 0,001 \text{ моль/см}^3;$$

$$i_{\text{пр}} = 0,1 \text{ А/см}^2;$$

$$i_{\text{обр}} = 0,01 \text{ А/см}^2;$$

$$D = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\delta = 0,001 \text{ см},$$

длительность прямого импульса  $\tau_u = 0,02$  с, длительность периода  $T = 2\tau_u$ , позволило установить изменение концентрации электроактивных частиц у поверхности электрода во времени (рис. 4.9).

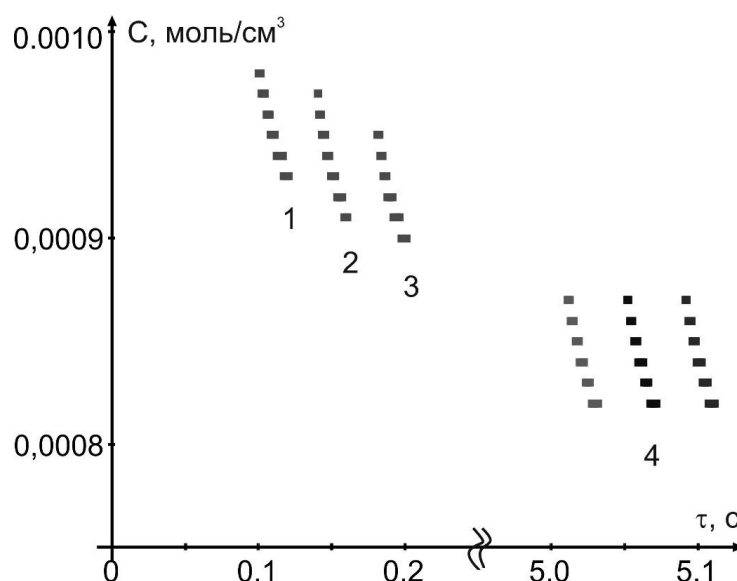


Рис. 4.9. Изменение приэлектродной концентрации разряжающихся частиц во времени для третьего (1), четвертого (2), пятого (3) периодов и для установившегося стационарного состояния (4)

Анализ полученных графических зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

1. Снижение концентрации разряжающихся частиц во время импульса не компенсируется повышением концентрации во время паузы тока. Это приводит к тому, что следующий импульс начинается с концентрации ниже начальной.

2. Во времени процесса имеет место переходный период, в течение которого наблюдается изменение концентрации разряжающихся частиц как во время импульса, так и во времени всего процесса. Длительность данного периода зависит от параметров процесса и определяется последним слагаемым в приведенных выше выражениях (5.1 и 5.2), называемым «исчезающий терм». Для вышеописанного случая значение данного слагаемого приближается к 0 через 35–37 периодов. После чего концентрация колеблется около определенного значения (квазистационарное состояние).

Учитывая вышесказанное, при применении гальваностатических импульсов тока прямоугольной формы изменение концентрации электроактивных частиц в приэлектродной области приведет к изменению значений потенциала как во времени импульса, так

и во времени всего процесса, особенно в первые периоды. Данная зависимость наблюдается, например, при электроосаждении покрытий цинком (рис. 4.10).

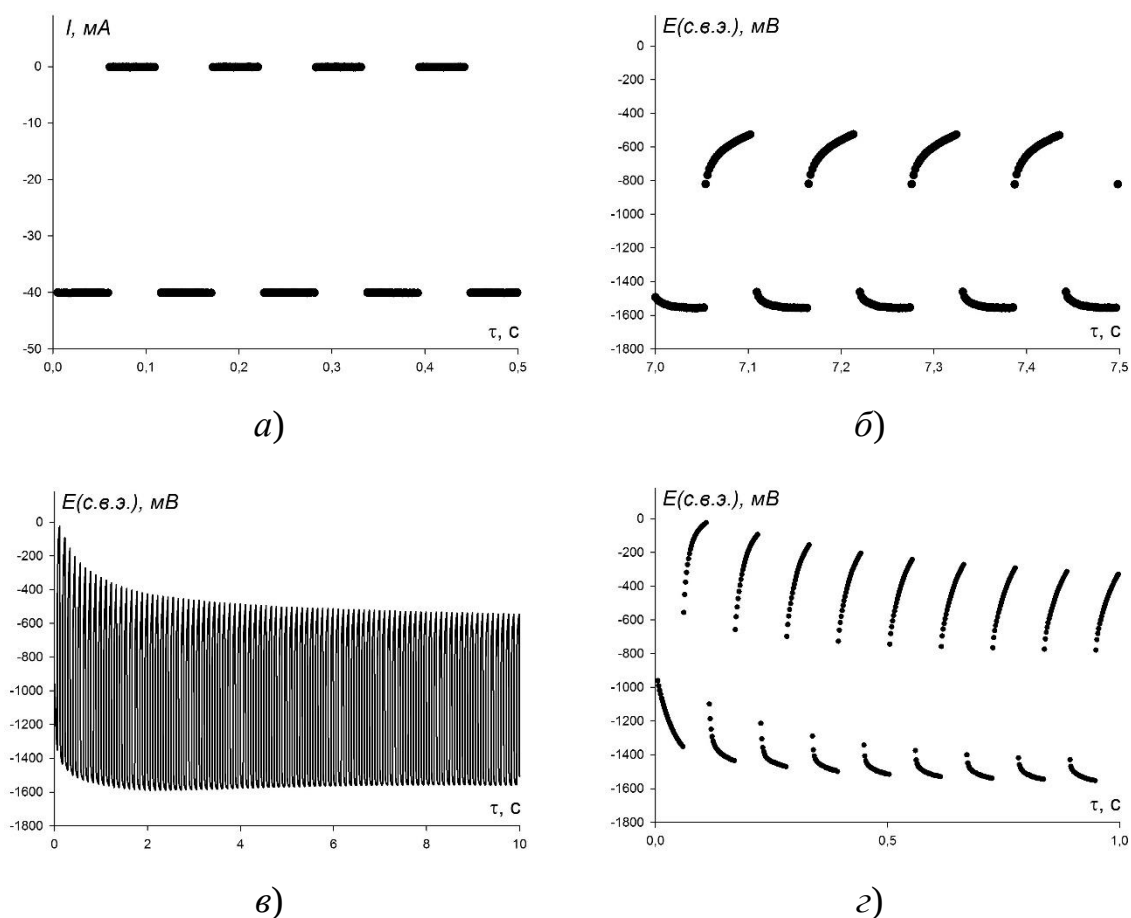


Рис. 4.10. Зависимости силы тока ( $I$ ) и потенциала электрода ( $E$ ) от времени ( $\tau$ ):  $I = f(\tau)$  (а) и  $E = f(\tau)$  (б, в, г) при гальваностатическом режиме импульсного электролиза, полученные в кислом лактатном электролите цинкования

Полученные осциллограммы (рис. 4.10) соответствуют теоретически полученным зависимостям концентрации электроактивных частиц у поверхности электрода во времени (см. рис. 4.9). Как видно из рис. 4.10,в и 4.10,г, в начальный период времени ( $\sim 3$  с) наблюдается изменение потенциала электрода как во время импульса, так и во время процесса. Данное состояние через 30–40 периодов переходит в квазистационарное состояние, в котором потенциал электрода зависит только от времени импульса и паузы, и не изменяется в ходе процесса (при постоянном значении всех параметров процесса). В данном состоянии форма импульсов постоянна (рис. 4.10,б).

Как уже указывалось выше, импульсный ток прямоугольной формы позволяет формировать гальванические покрытия удовлетворительного качества при плотности тока в импульсе, превышающей рабочую плотность тока при стационарном режиме. Это объясняется положительным влиянием данного режима на морфологические особенности покрытий. Однако говорить в данном случае об интенсификации процесса осаждения некорректно.

На рис. 4.11 приведены фотографии пластинок из угловой ячейки Хулла с никелевым покрытием, сформированным на постоянном токе (а) и с использованием импульсов тока ( $\tau_u = \tau_n = 5$  мс) прямоугольной формы (б). Из данных фотографий видно, что качественные покрытия никелем при стационарном режиме получаются в диапазоне плотностей тока 0,25–1,2 А/дм<sup>2</sup>, а при нестационарном режиме: 0,6–2,5 А/дм<sup>2</sup>.

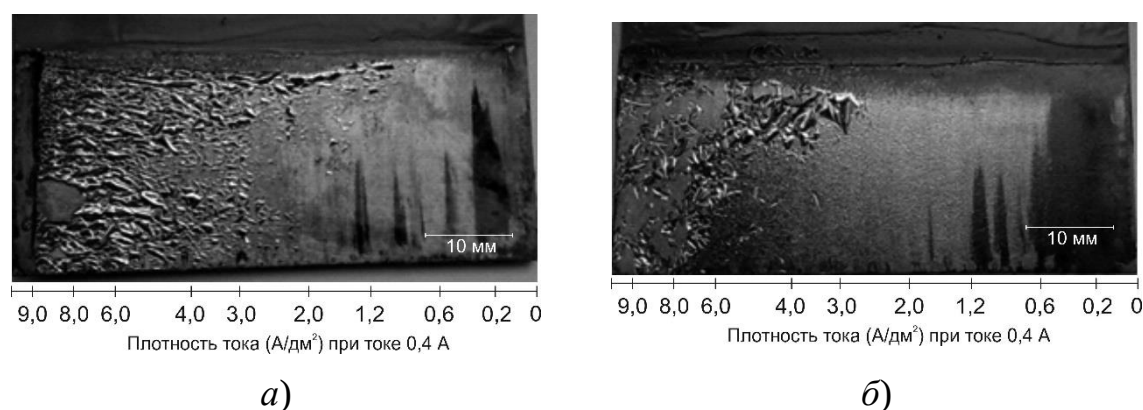


Рис. 4.11. Фотографии образцов с нанесенным покрытием никелем из кислого лактатного электролита, полученных при различных режимах электролиза: а – постоянный ток; б – гальваностатические импульсы тока прямоугольной формы

При длительности процесса 600 с для образца площадью 4 см<sup>2</sup> и допустимой плотности тока ( $i_{\text{доп}}$ ) количество пропущенного через гальваническую ванну электричества составит:

- при стационарном электролизе:

$$Q_{\text{стац}} = i_{\text{доп}} \cdot S \cdot \tau = 1,2 \text{ А/дм}^2 \cdot 0,04 \text{ дм}^2 \cdot 600 \text{ с} = 28,8 \text{ Кл};$$

- при импульсном электролизе:

$$Q_{\text{имп}} = \frac{i_{\text{доп}} \cdot \tau_u}{\tau_u + \tau_n} \cdot S \cdot \tau = \frac{2,5 \text{ А/дм}^2 \cdot 5 \text{ мс}}{5 \text{ мс} + 5 \text{ мс}} \cdot 0,04 \text{ дм}^2 \cdot 600 \text{ с} = 30 \text{ Кл}.$$

Представленные расчеты демонстрируют, что количество пропущенного электричества для указанных режимов практически одинаково, следовательно, скорости процесса осаждения должны быть близкими, что доказывают результаты эксперимента (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Скорость осаждения покрытий никелем из кислого сульфатного электролита с добавкой молочной кислоты**

| Режим электролиза              | Скорость осаждения, мкм/ч |
|--------------------------------|---------------------------|
| Стационарный                   | 11,5                      |
| Гальваностатический импульсный | 9,4                       |

Снижение скорости процесса при импульсном электролизе, по нашему мнению, обусловлено меньшим значением выхода по току, так как часть электричества тратится на нефарадеевские процессы (перезарядку ДЭС), а также наблюдается перераспределение тока между основным (выделение металла) и побочным (выделение водорода) процессами.

### 4.3. Электроосаждение металлов с использованием импульсов тока прямоугольной формы

Вопросы, рассмотренные в разделе 4.2, позволяют определить основные параметры импульсного тока прямоугольной формы, которые наряду с составом электролита, концентрацией компонентов и материалом электродов будут оказывать влияние на скорость процесса, значение выхода по току металла, качество и свойства формируемых покрытий. К таким параметрам в первую очередь необходимо отнести:

- 1) амплитудное значение плотности тока в прямом ( $i_{пр}$ ) и обратном ( $i_{обр}$ ) импульсах;
- 2) длительность прямого ( $\tau_{пр}$ ) и обратного импульсов ( $\tau_{обр}$ ), а при их одинаковой длительности – частота ( $f$ );
- 3) для униполярных импульсов – скважность тока ( $S = \frac{T}{\tau_{и}}$ ).

Сегодня большое внимание процессам электроосаждения покрытий металлами и сплавами с использованием различных режи-

мов (в том числе гальваностатического) импульсного электролиза уделяют российские коллеги из научно-педагогических школ Ангарского государственного технического университета, Волгоградского государственного технического университета, Воронежского государственного технического университета, Донского государственного технического университета, Ивановского государственного химико-технологического университета, Казанского национального исследовательского технологического университета, Нижегородского государственного технического университета имени Р. Е. Алексеева, Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, Пензенского государственного университета, Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, Санкт-Петербургского государственного технологического института, Саратовского государственного технического университета имени Ю. А. Гагарина, Тамбовского государственного технического университета, Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова, Ярославского государственного технического университета и др.

### **Главное**

1. Современный уровень развития техники позволяет получать практически любые по форме и длительности импульсы тока, однако по своему влиянию на процесс и перспективам практического применения для электроосаждения металлических покрытий наибольший интерес имеют импульсы тока прямоугольной формы.

2. При применении гальваностатических импульсов тока прямоугольной формы изменение концентрации электроактивных частиц в приэлектродной области приведет к изменению значений потенциала как во времени импульса, так и во времени всего процесса, особенно в первые периоды.

3. Увеличение скорости при использовании гальваностатического режима импульсного электролиза наблюдается при электроосаждении металлов, скорость которых лимитируется стадией транспортировки электроактивных частиц к поверхности катода и объясняется, прежде всего, благоприятным влиянием на морфологию покрытий.

## **Глава 5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСОВ ПОТЕНЦИАЛА ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ (ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА)**

### **5.1. Теоретические аспекты влияния импульсов потенциала прямоугольной формы на процессы электрохимического осаждения металлов и сплавов**

Для электролитического осаждения покрытий металлами и сплавами исторически раньше стал использоваться гальваностатический метод. Причем вначале это касалось использования постоянного тока, а затем «по инерции» перенесли на переменный ток. Объяснить столь широкое распространение данного режима электролиза можно более простой конструкцией источников питания гальванических ванн, особенно это касается электролиза с использованием постоянного тока.

Совершенствование источников тока для гальванического производства было направлено на повышение мощности и качества стабилизации силы тока во времени проведения процесса, снижение пульсации, уменьшение габаритных размеров и массы, снижение цены, обеспечение защиты от перегрузок и короткого замыкания, повышение КПД, улучшение эргономических характеристик и упрощение управления оборудованием, в том числе автоматизация с использованием специального программного обеспечения.

Как известно, разряд того или иного вида ионов на поверхности электрода возможен только при достижении определенного значения потенциала. Зависимость силы (плотности) тока от потенциала электрода, называемая поляризационной кривой, определяется совокупностью многих факторов (природа и концентрации компонентов раствора, температура и др.).

Для одного и того же раствора при одинаковых внешних условиях определенной силе (плотности) тока соответствует определенное значение электродного потенциала. Такой косвенный способ контроля потенциала электрода не является эффективным. Например, при протекании электрохимического процесса устанавливается определенный температурный режим в приэлектродной области, отличный от температурного режима в объеме раствора, причем параметры



режима зависят также от материала, размеров, геометрических параметров электродов, что оценить и учесть весьма сложно.

О необходимости проведения электрохимического процесса при контролируемом потенциале указывал еще Ф. Габер, а затем П. Делахей.

В приведенных литературных источниках констатируется, что процессы окисления или восстановления, протекающие на поверхности электродов, в первую очередь зависят от потенциала данного электрода, а сила (плотность) тока, продолжительность электролиза и материал электрода влияют на процесс только потому, что в комплексе определяют значение электродного потенциала.

При поляризации электрода гальваностатическими импульсами прямоугольной формы наблюдается изменение потенциала рабочего электрода как во время импульса, так и в течение всего процесса, особенно в начальный период времени (рис. 4.10). Это приводит к неоднородности покрытия, а в случае электроосаждения сплава – к осаждению слоев покрытия различного состава. Необходимо еще отметить, что при больших значениях силы тока в импульсе потенциал электрода изменяется значительно, что приводит к снижению выхода по току.

Характер изменения потенциала во времени гальваностатического импульса зависит от механизма электродного процесса, а именно от типа лимитирующей стадии. Так, при замедленной электрохимической стадии с перенапряжением более 25 мВ зависимость имеет вид, представленный на рис. 5.1,а.

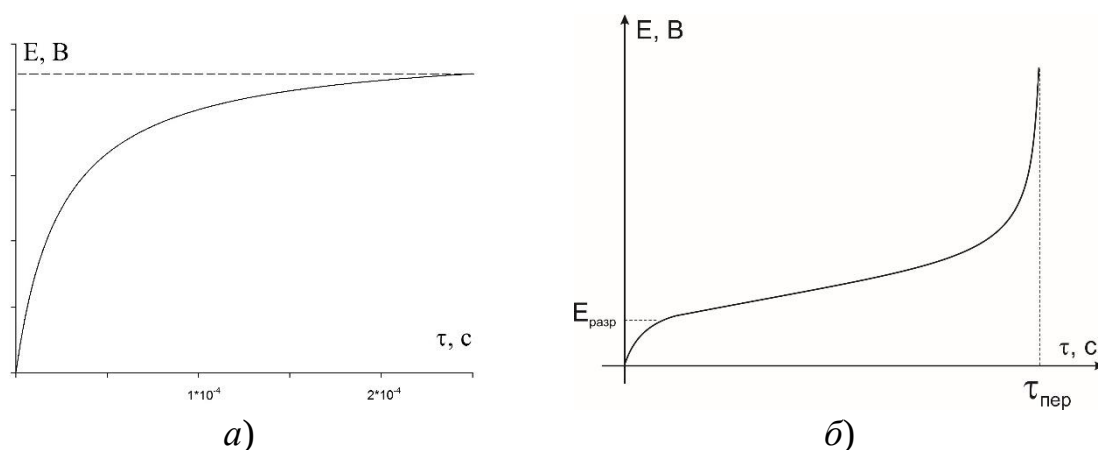
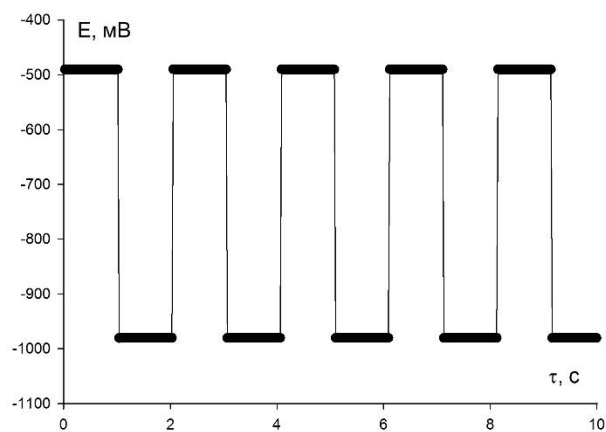


Рис. 5.1. Зависимость потенциала электрода во времени при гальваностатическом импульсе прямоугольной формы:  
 а – в случае замедленной стадии разряда-ионизации;  
 б – в случае замедленной стадии транспортировки электроактивных частиц к поверхности электрода

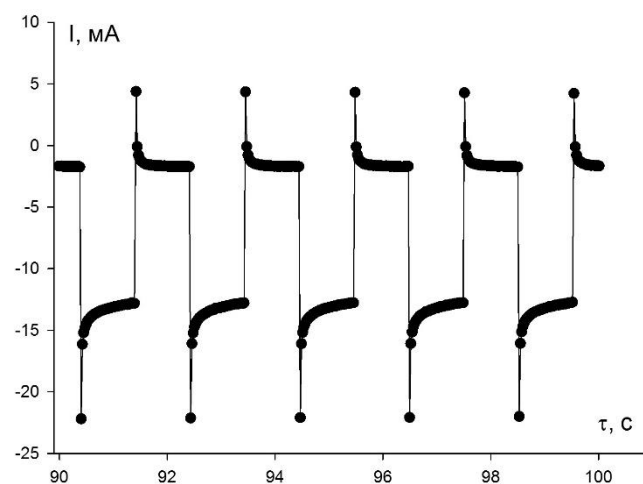
При замедленной стадии транспортировки электроактивных частиц характер зависимости потенциала от времени меняется. После включения импульса тока потенциал достаточно быстро достигает значения, при котором начинается разряд ионов металла, затем более медленно потенциал смещается в область более отрицательных значений, что объясняется уменьшением концентрации разряжающихся ионов. Время, за которое концентрация данных ионов снижается до 0, называется, как это уже указывалось в разделе 4.2, «переходным» временем (рис. 5.1,б).

Например, при электроосаждении цинка в гальваностатическом режиме при амплитудном значении плотности тока в импульсе  $1 \text{ А/дм}^2$  (униполярные импульсы тока) и длительностях импульса и паузы, равных 0,05 с, амплитудное значение потенциала электрода в импульсе изменяется в диапазоне от  $-1480$  до  $-1570$  мВ (н.в.э.), во время паузы тока от  $-800$  до  $-400$  мВ (н.в.э.). Причем в начальный момент времени (до достижения стационарного состояния) диапазон изменения потенциалов отличен от диапазона изменения потенциалов после достижения стационарного состояния (рис. 4.10). Как известно, электроосаждение при различных потенциалах электрода приводит не только к изменению выхода по току (перераспределению тока между несколькими возможными процессами, протекающими параллельно на поверхности электрода), но и делает возможным протекание других процессов, а также приводит к формированию покрытий, обладающих другими морфологическими особенностями, а следовательно, и свойствами. Не случайно для исследования морфологических особенностей и микроструктуры покрытий, сформированных из каких-либо электролитов, часто выбирают именно потенциостатический режим электроосаждения (стационарный или импульсный) и приводят микрофотографии и СЭМ-изображения поверхности, сформированной при определенном потенциале или перенапряжении.

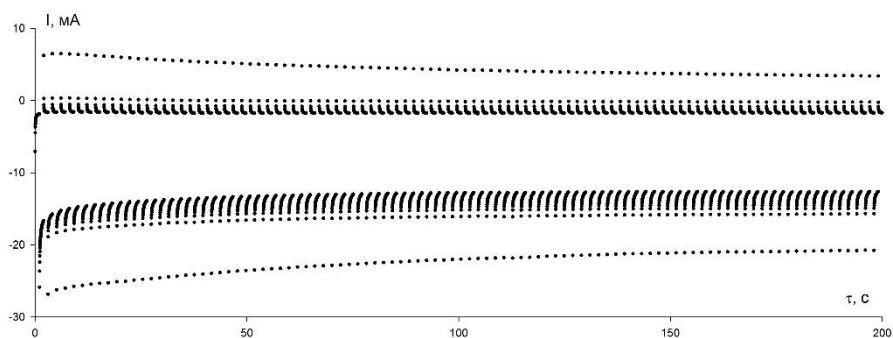
Использование потенциостатического режима импульсного электролиза предполагает поддержание постоянного значения потенциала рабочего электрода во время импульса на протяжении всего процесса (рис. 5.2,а). Это способствует формированию более равномерных покрытий, а при совместном осаждении металлов – формированию сплавов постоянного состава, а также появляется возможность послойного осаждения различных металлов при изменении потенциала электрода по определенному закону.



a)



б)



в)

Рис. 5.2. Зависимости потенциала электрода ( $E$ ) и силы тока ( $I$ ) от времени ( $\tau$ ):  $E = f(\tau)$  (a) и  $I = f(\tau)$  (б, в) при потенциостатическом режиме импульсного электролиза, полученные в кислом лактатном электролите цинкования

Если за счет комплексообразования или каких-либо других способов произошло выравнивание потенциалов двух металлов,

то при импульсе потенциала, соответствующем данному значению, будет происходить совместное электроосаждение этих металлов, если же потенциалы выделения металлов не сближены, то можно в нечетный импульс в покрытие получить один металл, а в четный импульс – другой. Таким образом, данный режим позволяет формировать покрытия как однородные по толщине, так и композиционные покрытия, обладающие часто уникальными эксплуатационными свойствами.

При потенциостатическом режиме поляризации электрода во время импульса изменяются два параметра: концентрация разряжающихся ионов и сила тока (рис. 5.2,б,в).

Для понимания характера влияния режима питания гальванической ванны на электродные процессы (в том числе на скорость) необходимо установить взаимосвязь данных характеристик от основных параметров процесса.

Рассмотрим изменение концентрации разряжающихся ионов во времени потенциостатического импульса напряжения у поверхности плоского электрода. Для упрощения допустим, что транспорт частиц к поверхности электрода осуществляется только за счет диффузии. Миграция рассматриваемых частиц в растворе, содержащем большое количество фонового электролита, пренебрежимо мала, то же можно сказать и о конвекции в условиях неподвижного электролита.

Изменение концентрации разряжающихся частиц во времени можно описать уравнением второго закона Фика, которое для нестационарной диффузии при условии, что транспорт частиц идет только в одной плоскости (перпендикулярной плоскости рабочего электрода), имеет следующий вид:

$$\frac{dC(x, \tau)}{d\tau} = D \cdot \frac{d^2 C(x, \tau)}{dx^2}.$$

Допустим, что в отсутствии тока концентрация всех частиц одинакова во всех точках раствора, в том числе и в приэлектродной области и равна начальной концентрации ( $C_0$ ):

$$C(x, 0) = C_0.$$

При включении тока на поверхности электрода протекают процессы, связанные с расходом электроактивных частиц,

и при определенной длительности импульса ( $\tau$ ) приэлектродная концентрация данных частиц стремится к 0:

$$C(0, \tau) = 0.$$

По мере удаления от поверхности электрода, как уже отмечалось в разделе 4.2, амплитуда колебаний концентраций снижается и концентрация сравнивается с объемной:

$$C(\infty, \tau) = C_0.$$

Используя данные граничные условия, выполнив преобразования по Лапласу, можно получить частное решение:

$$C(x, \tau) = C_0 \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \right).$$

Представление данной зависимости в графическом виде приведено на рис. 5.3.

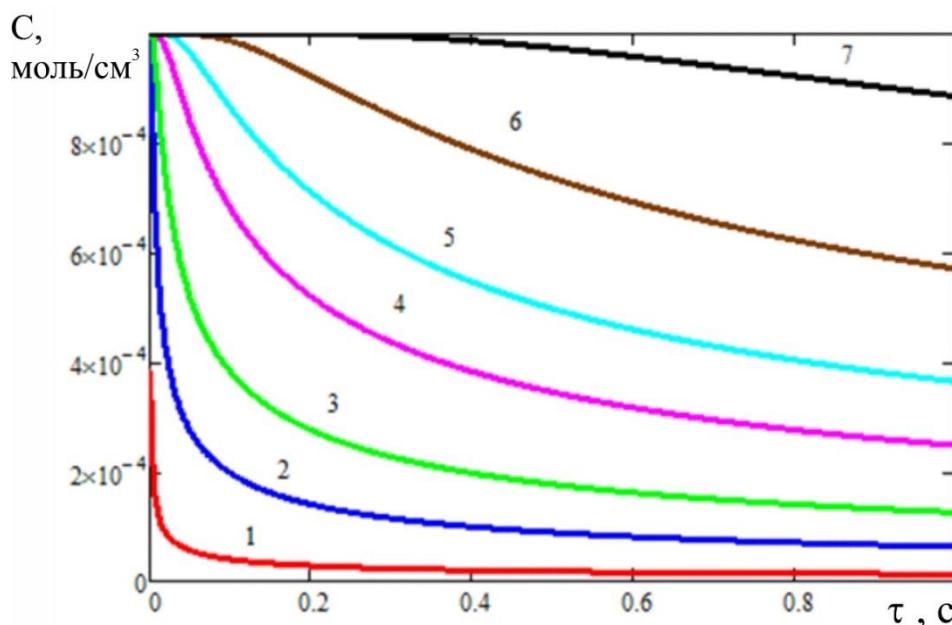


Рис. 5.3. Зависимость концентрации разряжающихся частиц от времени импульса при  $C_0 = 0,001$  моль/см<sup>3</sup>,  $D = 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с на различном расстоянии от поверхности электрода:  
1 – 0,0001 см; 2 – 0,0005 см; 3 – 0,001 см; 4 – 0,002 см;  
5 – 0,003 см; 6 – 0,005 см; 7 – 0,01 см

Как видно из рис. 5.3, непосредственно у поверхности электрода изменение концентрации разряжающихся частиц наблюдается в наибольшей степени, что приводит к снижению плотности тока в импульсе. С другой стороны, при включении импульса потенциа-

ла, при котором наблюдается изменение направления протекания тока, приводящего к растворению металла, наиболее всего увеличение концентрации за счет данного процесса будет наблюдаться именно в данной области пространства. Зависимость  $C = f(\tau)$  будет иметь такой же вид.

Математически зависимость силы тока в импульсе от длительности импульса при указанных режимах выглядит следующим образом:

$$i(\tau) = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_0}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot \tau}}.$$

Графически вид данной зависимости представлен на рис. 5.4.

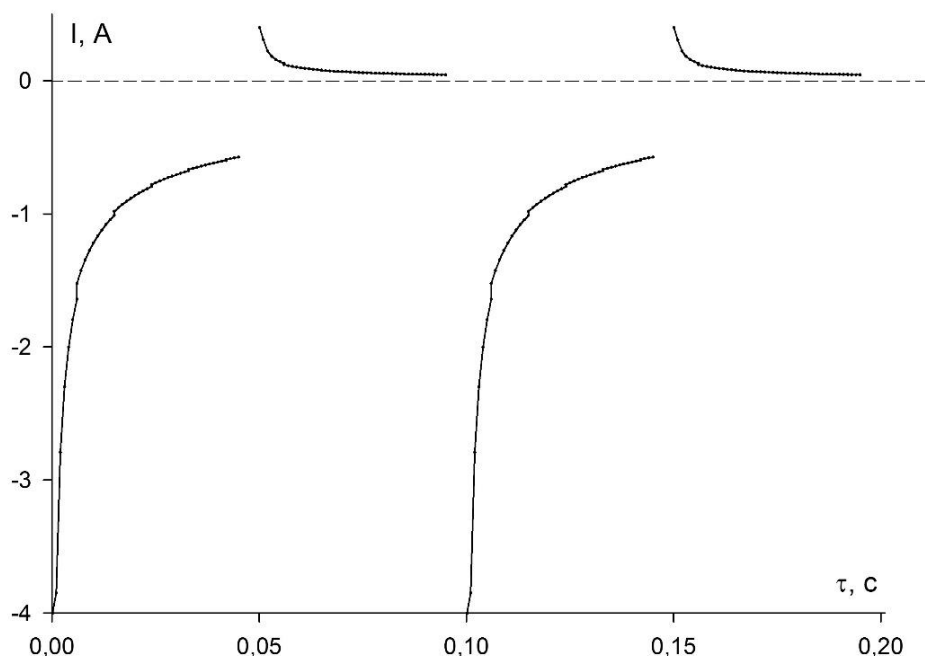


Рис. 5.4. Зависимость силы тока в прямом (нижняя кривая) и обратном импульсах (верхняя кривая) от времени импульса

Теоретически построенная зависимость  $i = f(\tau)$  достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 5.2,б).

Учитывая, что свойства покрытия, его качество и состав сплава (при формировании покрытий сплавами) определяются, в первую очередь, значением электродного потенциала, при котором протекает процесс, можно сделать вывод о том, что потенциостатические импульсы позволяют формировать слоистые покрытия непосредственно из одного электролита. Толщина слоев и их состав опреде-

ляются параметрами поляризующих импульсов, а именно потенциалами нечетного и четного импульсов и их длительностью.

Таким образом, анализируя полученные зависимости, можно прийти к следующим выводам:

1. Поддержание потенциала электрода во время импульса на постоянном уровне, который соответствует разряду ионов металла с максимальным значением выхода по току, способствует формированию покрытий с максимально возможной для данной конкретной электрохимической системы скоростью.

2. Длительность импульса целесообразно определять из анализа осциллограмм, не допуская снижения скорости процесса. Высокая длительность импульса приводит к значительному обеднению приэлектродного пространства электроактивными частицами и не позволяет вести процесс с высокой скоростью. Использование чрезмерно малых длительностей импульса приводит к увеличению доли тока, идущего на перезарядку двойного электрического слоя, что также приводит к снижению скорости процесса.

3. Протекание процесса при контролируемом потенциале электрода позволяет минимизировать протекание побочных параллельных реакций, требующих определенного количества электричества, что способствует повышению выхода по току.

## **5.2. Особенности методики проведения процессов с использованием потенциостатического режима импульсного электролиза в лабораторных условиях и в промышленности**

При работе в потенциостатическом режиме необходимо задавать и поддерживать постоянной величину потенциала рабочего электрода.

Основными параметрами импульсного тока, определяющими ход процесса, являются (рис. 5.5):

1) амплитудные значения потенциалов нечетного ( $E_1$ ) и четного ( $E_2$ ) импульсов;

2) длительности нечетного ( $\tau_1$ ) и четного ( $\tau_2$ ) импульсов.

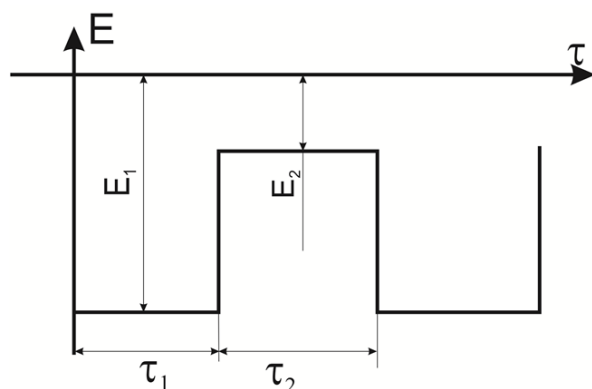


Рис. 5.5. Параметры потенциостатического режима импульсного электролиза, задаваемые в ходе исследования

Величина потенциала электрода может быть измерена относительно какого-либо электрода сравнения. В ходе наших исследований использовался хлоридсеребряный электрод сравнения, а затем значение потенциала пересчитывалось относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.). Для получения воспроизводимых результатов эксперимента взаимное расположение электродов (рабочего, вспомогательных и сравнения) должно оставаться неизменным на протяжении всех опытов, а для сравнения результатов, полученных разными авторами, в работе должна быть четко и подробно описана методика проведения эксперимента.

Как известно, измерение потенциала электрода при проведении процесса электролиза (при протекании электрического тока через систему) необходимо проводить, учитывая омическое падение потенциала в электролите, которое зависит, прежде всего, от электропроводности раствора, состояния поверхности электрода и аппаратного оформления процесса, в частности от расстояния между капилляром хлорид серебряного электрода и поверхностью электрода.

Слишком большое расстояние приведет к увеличению падения потенциала в растворе, а чрезмерно близкое – к нарушению распределения тока по поверхности электрода, эффекту частичного экранирования поверхности, а также, при выделении пузырьков газа, к разрыву цепи (или, по крайней мере, к значительному увеличению электрического сопротивления данного участка).

Для плоского электрода сопротивление электролита прямо пропорционально зависит от расстояния между капилляром Луггина-Габера и поверхностью электрода и обратно пропорционально от удельной электропроводности раствора электролита.



Для увеличения электропроводности в раствор часто добавляют сильные электролиты (соли). Ниже (рис. 5.6) приведены результаты исследования по установлению зависимости удельной электропроводности электролита от количества добавленного сульфата натрия в электролиты, состав которых приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Составы электролитов для исследования влияния сульфата натрия на удельную электропроводность**

| Компонент                             | Концентрация в электролите |            |            |
|---------------------------------------|----------------------------|------------|------------|
|                                       | 1                          | 2          | 3          |
| Оксид цинка (на металл)               | 10 г/л                     | —          | —          |
| Сульфат цинка (на металл)             | —                          | —          | 20 г/л     |
| Сульфат никеля (на металл)            | —                          | 50 г/л     | 15 г/л     |
| Молочная кислота (80 % раствор)       | 15 мл/л                    | 30 мл/л    | 30 мл/л    |
| Соляная кислота ( $\rho = 1,19$ г/мл) | до pH 3,0                  | —          | —          |
| Серная кислота ( $\rho = 1,86$ г/мл)  | —                          | до pH 3,5  | до pH 3,0  |
| Сульфат натрия (безводный)            | 0...20 г/л                 | 0...20 г/л | 0...20 г/л |

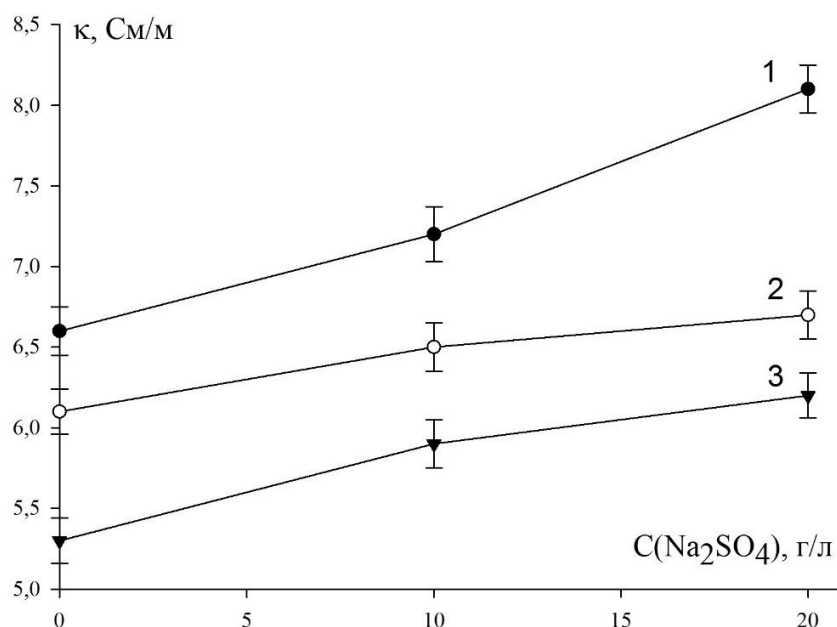


Рис. 5.6. Зависимость удельной электропроводности электролита от концентрации сульфата натрия (обозначения кривых соответствуют номеру электролита в табл. 5.1)

Для определения оптимального расстояния капилляра электрода сравнения от поверхности рабочего электрода автором был проведен эксперимент по измерению силы тока при различном удалении капилляра от поверхности рабочего электрода, который поляризовался потенциостатическими импульсами. Для проведения этого эксперимента разработана конструкция лабораторной электрохимической ячейки (рис. 5.7).

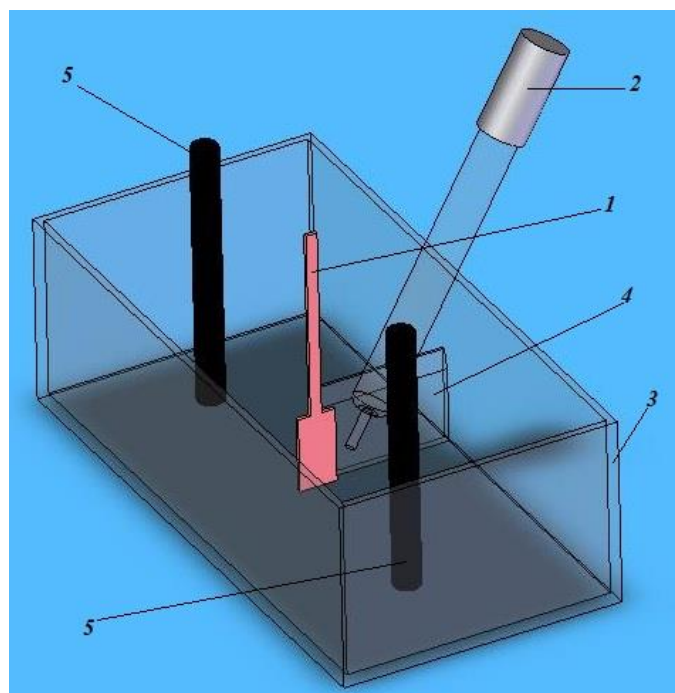


Рис. 5.7. Схема взаимного расположения рабочего электрода и электрода сравнения:

- 1 – рабочий электрод; 2 – хлоридсеребряный электрод сравнения;  
3 – ячейка; 4 – шкала, 5 – аноды

С помощью потенциостата рабочий электрод поляризовался потенциостатическими импульсами прямоугольной формы (табл. 5.2), при этом через 22 мс регистрировалась триада значений: время – потенциал – сила тока. Так как в данном режиме сила тока изменяется и во времени импульса (рис. 5.2,б), и во времени всего процесса (рис. 5.2,в), для построения зависимости использовали значение силы тока в середине импульса после достижения квазистационарного состояния.

На рис. 5.8 приведена зависимость плотности тока на поверхности рабочего электрода от расстояния между капилляром электрода сравнения и рабочим электродом при различной концентрации сульфата натрия в электролитах, состав которых приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.2

**Параметры поляризующих импульсов для исследования зависимости силы тока в импульсе от расстояния между поверхностью электрода и капилляром электрода сравнения**

| Параметр            | Значение параметра в электролите для осаждения различных покрытий |      |       |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------|------|-------|
|                     | Zn                                                                | Ni   | Zn–Ni |
| $E_1$ , мВ          | –1700                                                             | –900 | –1200 |
| $E_2$ , мВ          | –1000                                                             | –700 | –950  |
| $\tau_1=\tau_2$ , с | 0,25                                                              | 0,25 | 0,25  |

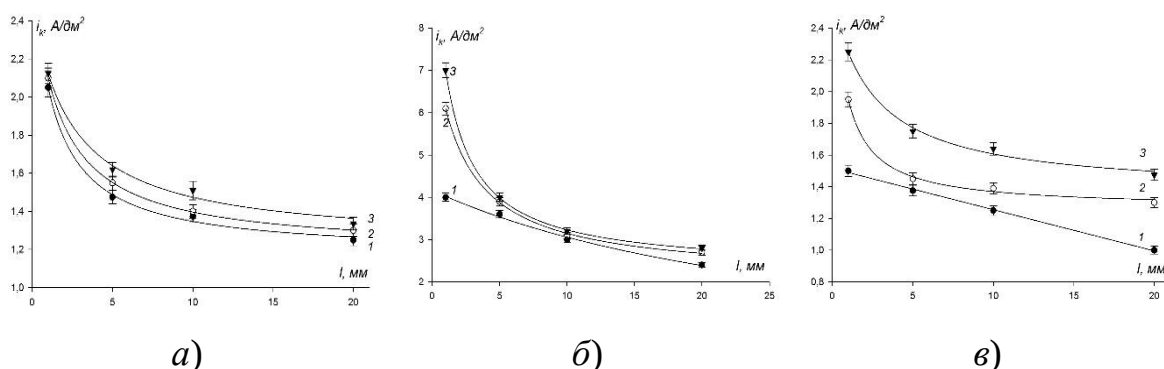


Рис. 5.8. Зависимость плотности тока в катодном импульсе от расстояния между поверхностью электрода и капилляром электрода сравнения для электролитов цинкования (а); никелирования (б); электроосаждения сплава цинк-никель (в)

Анализ зависимостей  $i = f(l)$  (рис. 5.8) показывает, что наибольшее влияние на плотность тока в импульсе оказывает расстояние между поверхностью электрода и капилляром электрода сравнения и значительно меньшее влияние оказывает добавление сульфата натрия. Следует обратить внимание на то, что наибольшая зависимость плотности тока от расстояния наблюдается при удалении капилляра хлорсеребряного электрода до 5 мм. Дальнейшее увеличение расстояния вызывает значительно меньшее изменение плотности тока в импульсе.

Таким образом, экспериментально обосновано расстояние от капилляра ХСЭ до торцевой поверхности рабочего электрода, которое составляет 5 мм. Для обеспечения постоянства взаимного расположения электродов в ходе дальнейших исследований была спроектирована и изготовлена ячейка, изображенная на рис. 5.9.

Электрод сравнения (4) вставляется в отверстие направляющей для его крепления (5) и фиксируется резиновой муфтой (6) таким образом, чтобы капилляр электрода располагался от торцевой поверхности рабочего электрода (2) на расстоянии 5 мм.

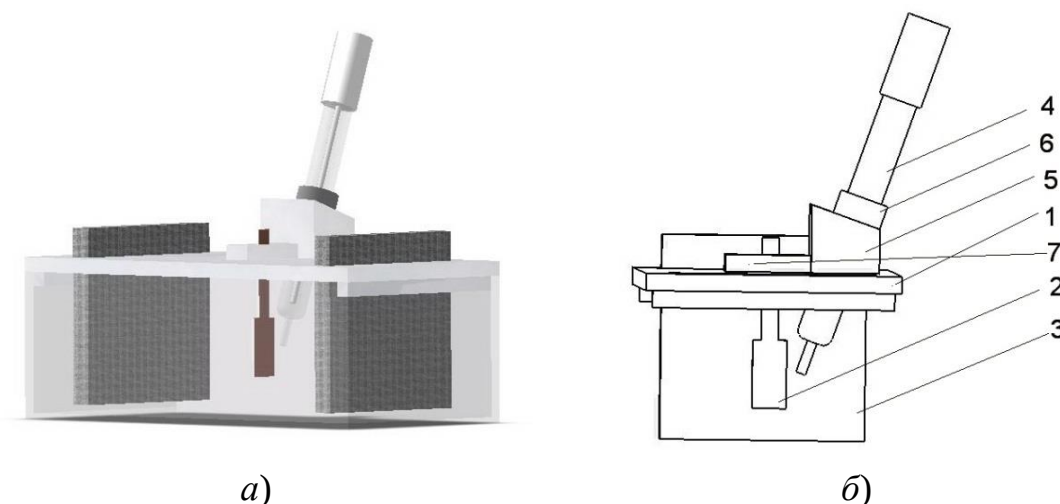


Рис. 5.9. Внешний вид (а) и схематическое изображение конструкции (б) электрохимической ячейки для проведения исследований в потенциостатическом режиме импульсного электролиза:

1 – крышка; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – направляющая для крепления электрода сравнения; 6 – фиксирующая муфта; 7 – фиксатор рабочего электрода с токосъемником (на схеме для наглядности скрыты корпус ячейки и один (ближний) вспомогательный электрод)

Помимо потенциалов импульсов необходимо задавать длительности импульсов, причем высокие длительности от нескольких секунд до десятков минут использовались уже давно и не позволяют значительным образом повлиять на концентрационно-диффузионный режим в приэлектродном пространстве. Использование длительностей импульсов 0,1 с и ниже не позволяет эффективно управлять процессом и контролировать его, так как на кривых ток-время появляется «шум» (рис. 5.10).

Учитывая, что время зарядки и разрядки ДЭС имеет малое, но конечное значение, можно сделать вывод о том, что при малых длительностях импульса будет наблюдаться перераспределение долей тока в сторону повышения доли тока, пошедшей на нефарадеевские процессы, а также приведет к искажению формы сигнала (фарадеевское сглаживание).

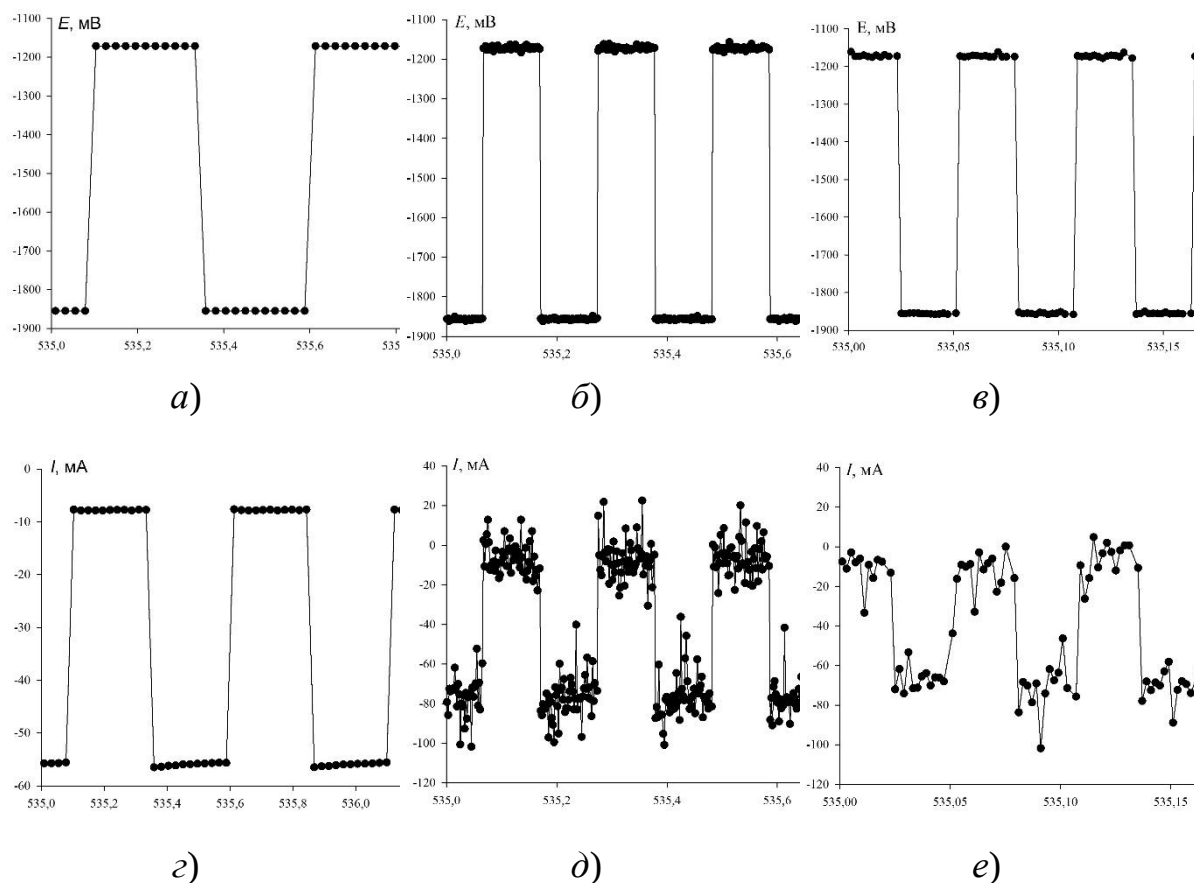


Рис. 5.10. Зависимости потенциал-время (*а, б, в*) и сила тока – время (*г, д, е*) при различной длительности импульса:  
*а, г* – 0,2 с; *б, д* – 0,1 с; *в, е* – 0,025 с

Потенциостат или генератор не может мгновенно создать на рабочем электроде требуемое значение потенциала, для этого требуется определенное время, которое дополнительно определяется и «быстродействием» электрода сравнения. Таким образом, при длительностях импульса, соизмеримых с быстродействием аппаратуры и исследуемой электрохимической системы, потенциал не будет успевать достичь задаваемого значения. Получается, чем короче импульс, тем амплитуда колебаний потенциала меньше, что в пределе стремится к постоянному потенциалу, находящемуся в диапазоне между задаваемыми значениями потенциалов нечетного и четного импульсов.

Таким образом, для осуществления потенциостатического режима импульсного электролиза наиболее целесообразно использовать импульсы с длительностью 0,1 с и более. Конкретное значение длительности импульса определяется экспериментально, причем, если приоритетной задачей является увеличение скорости процесса, длительность импульса при определенном значении потенциала

должна быть короче или равна времени достижения стационарного значения силы тока в импульсе (рис. 5.11).

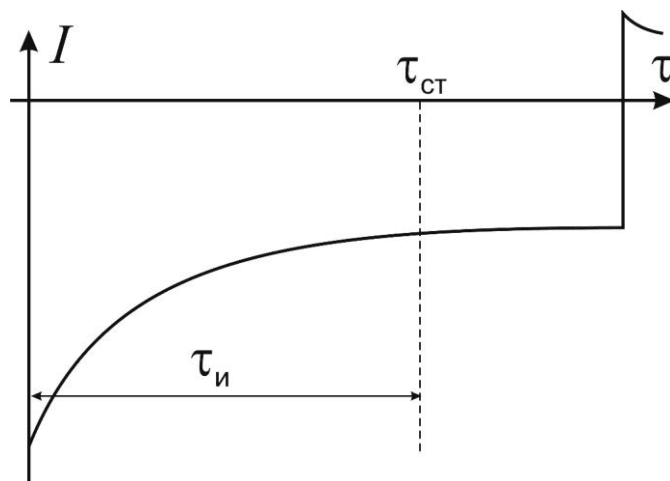


Рис. 5.11. Методика определения максимальной длительности импульса при потенциостатическом режиме импульсного электролиза с целью увеличения скорости процесса

Для осуществления процесса с применением данного режима в условиях реального гальванического производства необходимо на штангу рядом с покрываемой деталью закрепить пластинку небольшой площади, например как в эксперименте 10×20 мм, и к ее торцевой поверхности подводить капилляр электрода сравнения на расстояние 5 мм.

### 5.3. Электроосаждение металлов с использованием импульсов потенциала прямоугольной формы

При правильно выбранном потенциале электрода во время импульса можно добиться наиболее полного восстановления требуемых электроактивных частиц, минимизировав таким образом протекание побочных процессов. Значения выхода металла по току в данном случае все равно будут менее 100 %, так как часть электричества пойдет на перезарядку двойного электрического слоя.

В первом приближении определить значения потенциалов, при которых необходимо проводить электроосаждение, можно с помощью потенциостата-гальваностата, а именно:

- потенциал  $E_1$  — на потенциостате-гальваностате выбираем режим «гальваностат» и задаем ток, равный рабочему при стационарном электролизе, определяем при этом значение потенциала электрода, измеренного относительно электрода сравнения;

- потенциал  $E_2$  – в режиме «гальваностат» задаем ток, равный 0, и определяем значение потенциала электрода.

Помимо данной методики, ориентировочно определить значения потенциалов первого и второго импульсов можно из потенциодинамической поляризационной кривой.

Определенные таким образом значения потенциалов задаем для электроосаждения в импульсном режиме, фиксируя при этом зависимость силы тока во времени.

Следует отметить, что данная методика позволяет лишь приблизительно оценить диапазон потенциалов, при которых необходимо проводить процесс в импульсном режиме. Это объясняется тем, что использование коротких импульсов, как правило, увеличивает поляризацию электрода, смещая в область более отрицательных (для прямых импульсов) значений. Более точно при выбранной длительности импульса значения электродных потенциалов устанавливают экспериментальным путем, анализируя качество получаемых покрытий, значения выхода по току, а также ход кривых сила тока – время (рис. 5.12).

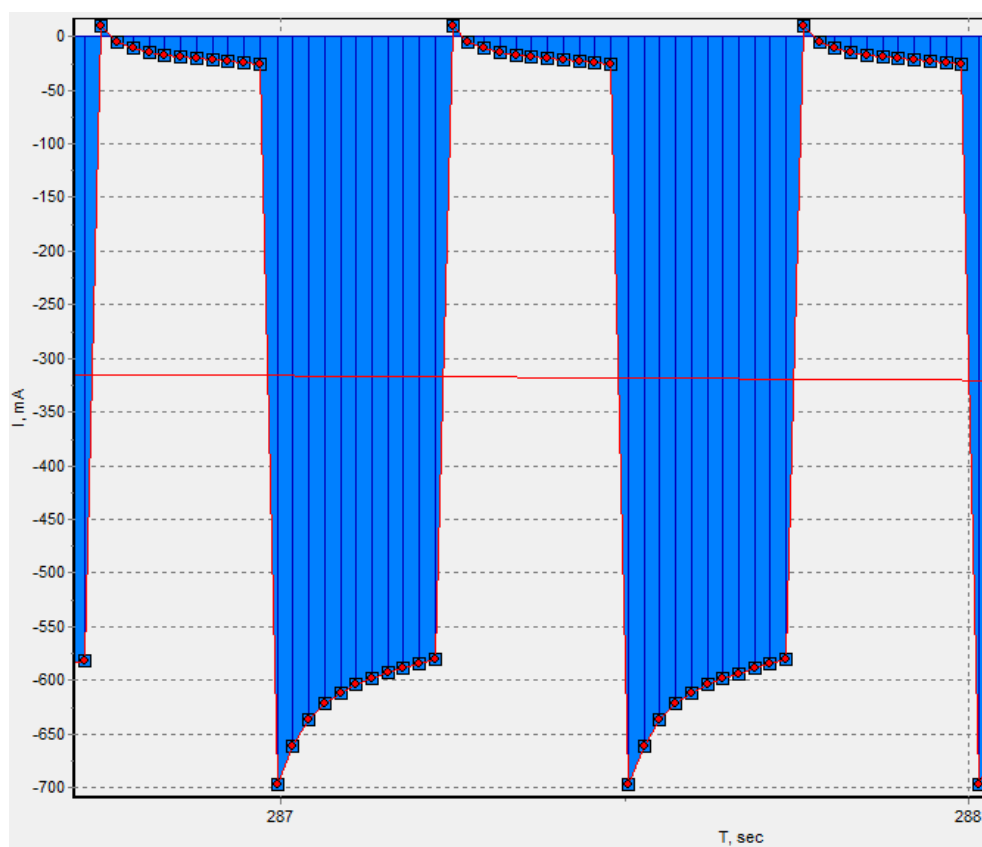


Рис. 5.12. Зависимость  $I = f(\tau)$  для кислого лактатного электролита лужения при потенциалах в импульсах:  $-320$  и  $-800$  мВ (относительно н.в.э.) и длительностях импульсов  $0,25$  с

Для металлов, которые не подвергаются в данном растворе пассивации при анодной поляризации, как уже это указывалось ранее, целесообразно задавать значение потенциала, при котором ток будет менять свое направление (реверсивный режим).

### Главное

1. Разряд того или иного вида ионов на поверхности электрода возможен только при достижении определенного значения потенциала. Зависимость силы (плотности) тока от потенциала электрода, называемая поляризационной кривой, определяется совокупностью многих факторов (природа и концентрации компонентов раствора, температура и др.).

2. Для проведения процесса электроосаждения покрытий металлами и сплавами с использованием потенциостатического режима импульсного электролиза необходимо использовать специальную методику. А именно:

- требуется специальная конструкция лабораторной гальванической ванны, в которой определено и обосновано взаимное расположение рабочего электрода и электрода сравнения, капилляр электрода сравнения должен подводиться к торцевой поверхности рабочего электрода на расстояние 5 мм;

- минимальная длительность импульса в данном режиме электролиза при использовании хлоридсеребряного электрода сравнения не должна быть меньше 0,1 с;

- для экспресс-анализа зависимости режима электролиза на качество покрытий требуется модифицированная конструкция ячейки Хулла, позволяющая проводить исследования с использованием электрода сравнения для задания и контроля потенциала рабочего электрода;

- для осуществления процесса с применением потенциостатического импульсного режима в условиях реального гальванического производства необходимо на штангу рядом с покрываемой деталью закрепить пластинку-свидетель небольшой площади, например как в эксперименте 10x20 мм, и к ее торцевой поверхности подводить капилляр электрода сравнения на расстояние 5 мм.

3. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что потенциостатический импульсный режим электролиза позволяет значительно повысить скорость осаждения покрытий металлами. Так, из электролита одного и того же состава с использованием по-



тенциостатического режима импульсного электролиза покрытия никелем, оловом и цинком формируются со скоростью, превышающей скорость при стационарном электролизе в 1,4...1,5, 2,0...2,3 и 2,7...4,0 раза соответственно.

4. Управлять составом сплава можно как изменяя состав электролита, так и меняя параметры потенциостатического режима импульсного электролиза. Таким образом, из одной ванны при использовании различных режимов можно формировать покрытия сплавом различного состава.

5. Потенциостатический режим импульсного электролиза позволяет из одного электролита формировать слои покрытий различного состава. Полученная многослойная система надежно защищает материал основы не только от сплошной, но и от питтинговой коррозии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебное пособие написано для бакалавров, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01, 18.04.01 и 18.06.01 – «Химическая технология». В пособии использованы и собственные разработки автора, полученные при выполнении научно-исследовательских работ в области электрохимического формирования гальванических покрытий металлами и сплавами с использованием стационарного и нестационарного режимов электролиза.

Требования, предъявляемые к современным технологиям, в том числе и электрохимическим, обуславливают необходимость модернизации имеющихся технологий и создания новых. Так, например, производство современных печатных плат (в том числе для 5G-технологий) требует значительной модернизации технологических процессов, так как покрываемые площади проводников значительно сокращаются, возрастает число отверстий малого диаметра, в том числе и «глухие». Использование в электролитах добавок, позволяющих увеличить кроющую способность и качество покрытий, сегодня практически исчерпало свои возможности. Без комплексного рассмотрения электрохимической системы, включающей гальваническую ванну с электролитом и источник тока для поляризации электродов, дальнейшее повышение качества покрытий практически не осуществимо. К такому выводу уже приходили Н. А. Костин и другие электрохимики, однако практическое применение импульсного электролиза в промышленности сдерживалось недостаточным уровнем развития промышленных источников питания гальванических ванн, обеспечивающих различные режимы импульсного электролиза, в том числе и программные.

Современные достижения в области электроники и электротехники позволяют создавать источники питания гальванических ванн, обеспечивающие гальваностатические и потенциостатические режимы импульсного электролиза, задавать форму импульсов тока и потенциала, их длительности и амплитуды в широких диапазонах.

Немаловажной положительной особенностью процесса электролиза в импульсном режиме является возможность снизить концентрации блескообразующих, выравнивающих и других добавок. Такие технологические процессы имеют значительные экологические преимущества.

Автор надеется, что настоящее учебное пособие будет необходимо обучающимся на направлении «Химическая технология» (профиль «Технология электрохимических производств») как при подготовке к занятиям, защите курсовых работ и выпускных квалификационных работ, так и в их будущей инженерной деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Озеров А. М., Кривцов А. К., Хамаев В. А. [и др.]. Нестационарный электролиз. Волгоград : Нижне-волжское кн. изд-во, 1972. 160 с.
2. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Киев : Наукова думка, 1989. 168 с.
3. Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов. Киев : Наукова думка, 1996. 199 с.
4. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус–К, 1997. 384 с.
5. Березин Н. Б., Гудин Н. В., Филиппова А. Г. [и др.]. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений : монография / Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования «Казанский гос. технологический ун-т». Казань : КГТУ, 2006. 274 с.
6. Ялымова Т. Ю., Соловьева Н. Д., Яковлев А. В. Теоретические и технологические основы получения композиционных электрохимических покрытий : учеб. пособие. Энгельс : Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Ю. А. Гагарина, 2022. 60 с.
7. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А., Тимонов А. М. Теоретическая электрохимия : учебник для образовательных учреждений высшего профессионального образования. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Студент, 2013. 496 с.
8. Кайдриков Р. А., Виноградова С. С., Журавлев Б. Л. Электрохимические методы оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий : монография. Казань : КГТУ, 2010. 140 с.
9. Балмасов А. В., Лукомский Ю. Я. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2008. 84 с.
10. Бережная А. Электрохимические технологии и материалы : учеб. пособие. Ростов н/Д. ; Таганрог : Изд-во Южного федер. ун-та, 2017. 115 с.

*Учебное издание*

**Киреев Сергей Юрьевич**

## **ИННОВАЦИОННЫЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Редактор *В. В. Устинская*  
Технический редактор *Р. Б. Бердникова*  
Компьютерная верстка *Р. Б. Бердниковой*  
Дизайн обложки *А. Е. Журиной*

Подписано в печать 19.04.2022. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 6,39. Заказ № 238. Тираж 29.

---

Издательство ПГУ.  
440026, Пенза, Красная, 40.  
Тел.: (8412) 66-60-49, 66-67-77; e-mail: iic@pnzgu.ru

## ***Вниманию авторов!***

Издательство ПГУ выпускает учебную, научную и художественную литературу, презентационную и акцидентную продукцию, а также полноцветные юбилейные и мемориальные издания в соответствии с ГОСТ 7.60–2003.

Издательство ПГУ принимает к изданию рукописи, подготовленные с использованием текстового редактора Microsoft Word for Windows версий **2003 и выше**. Формат – А4, основной шрифт – Times New Roman, 14–16 pt через одинарный интервал (минимальный размер шрифта в таблицах и сносках – 12,5 pt). Тип файла в электронном виде – doc, docx.

Работа должна содержать индекс УДК, аннотацию.

**Аннотация** (ГОСТ 7.86–2003, ГОСТ 7.9–1995) включает характеристику основной темы, проблемы объекта, цели работы и ее результаты. В аннотации указывают, что нового несет в себе данный документ в сравнении с другими, родственными по тематике и целевому назначению. Аннотация может включать сведения о достоинствах произведения. Текст аннотации начинают фразой, в которой сформулирована главная тема документа. Заканчивается аннотация читательским адресом.

**Рисунки и таблицы** должны быть размещены в тексте после ссылки на них (растровые рисунки предоставляются в виде отдельных файлов в формате jpg, BMP с разрешением 300 dpi, векторные рисунки в формате Corel Draw с минимальной толщиной линии 0,75 pt. Рисунки должны быть доступны для правки!). Рисунки должны сопровождаться подрисовочными подписями, на все рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки.

**Формулы** в тексте выполняются только в редакторе формул **MathType версия 5.0** и выше. Символы греческого и русского алфавита должны быть набраны прямо, нежирно; латинского – курсивом, нежирно; обозначения векторов и матриц – прямо, жирно; цифры – прямо, нежирно. Наименования химических элементов набираются прямо, нежирно. Эти же требования необходимо соблюдать и в рисунках.

В списке литературы **нумерация источников** должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте ([1], [2], ...). Номер источника указывается в квадратных скобках. Требования к оформлению списка литературы на русские и иностранные источники (ГОСТ Р 7.0.5–2008): для книг – фамилия и инициалы автора, название, город, издательство, год издания, том, количество страниц; для журнальных статей, сборников трудов – фамилия и инициалы автора, название статьи, полное название журнала или сборника, серия, год, том, номер, страницы; для материалов конференций – фамилия и инициалы автора, название статьи, название конференции, город, издательство, год, страницы.

К материалам **должна** прилагаться следующая информация: фамилия, имя, отчество, контактные телефоны.

Контакты Издательства ПГУ: т.: (8412) 66-60-49, 66-67-77, e-mail: iic@pnzgu.ru

