

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра « Нанотехнологии, материаловедение и механика »
(наименование)

22.03.01.Материаловедение и технологии материалов
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Материаловедение и технологии наноматериалов и наносистем
(направленность (профиль)/специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему «Получение магниевых структур электролитическим методом»

Студент

А.М. Гнусина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

д.ф.-м.н., доцент Н.Н. Грызунова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Объем бакалаврской работы 51 стр., 22 рисунка, 4 таблицы, 14 источников.

Данная работа посвящена исследованию формирования магниевого покрытия из водного раствора электролита.

Целью работы является отработка состава электролита и методики нанесения магневых покрытий электролитическим методом из водного раствора электролита.

Задачами работы являются:

1. Проведение анализа научной литературы и патентов по теме исследования;
2. Изучение методики нанесения электролитических покрытий;
3. Подбор состава электролита для электроосаждения магния;
4. Отработка режимов получения магневых покрытий из подобранного состава электролита.

Работа отражает результаты исследований, связанных с взаимодействием магния с водными растворами электролитов. В качестве магний содержащего вещества было решено использовать бишофит. Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) — магниевая соль, которая широко используется в народном хозяйстве, строительстве и в медицине.

Областью применения полученных магневых структур является использование их в качестве материала для анодов при катодной защите от коррозии стальных и железных сооружений, находящихся во влажной среде

Abstract

Title of the graduation work is "Obtaining Magnesium Structures by the Electrolytic Method". This work is devoted to the study of the formation of a magnesium coating from an aqueous electrolyte solution.

Modern methods for producing metallic magnesium are economically and environmentally disadvantageous. Therefore, the development of alternative methods for producing magnesium is very relevant.

The aim of the work is to refine the composition of the electrolyte and methods for applying magnesium coatings by the electrolytic method, from an aqueous solution.

For the preparation of an aqueous electrolyte, bischofite ($\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) in various concentrations was used. Electrodeposition was carried out both from pure electrolytes and from electrolytes with the addition of sodium salt (necessary to increase the conductivity of the solution.)

As a result of the studies, it was found that during electrodeposition in electrolyte 1 and 3, magnesium deposits are not formed on the cathode surface. During electrodeposition from electrolyte 2, the formation of magnesium metal can be observed on the surface of the microgrid, but only with a short exposure time. With an increase in the electrodeposition time, local growth of magnesium formations begins and their detachment from the cathode surface occurs.

Thus, the experiments showed that in order to obtain magnesium formations on the surface of the microgrid using a bischofite electrolyte, it is necessary to take the concentration at the solubility limit.

Содержание

Введение.....	5
1. Анализ литературы по проблеме исследования	7
1.1 Обзор сырья для получения металлического магния.....	7
1.2 Методы получения магниевых материалов	9
1.2.1 Получение магния электроосаждением из расплава.....	9
1.2.2 Получение магния термическим методом.....	12
1.3 Магниевые покрытия.....	15
1.4 Электролитическое осаждение металлов	17
1.4.1 Сущность процесса электролиза и основные понятия	17
1.4.2 Осаждение металлов.....	24
2. Методики исследований свойств электролита и морфологии поверхности электролитического магния	25
2.1 Методика приготовления магний содержащего электролит.....	25
2.2 Методика измерения вязкости электролита на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO.....	27
2.3 Цифровой измеритель кислотности	33
2.4 Методика подготовки подложки для электроосаждения	34
2.5 Методика электроосаждения магния из водного раствора	37
2.6 Методика получения микроснимков на микроскопе JEOL JCM-6000	39
3. Результаты исследований	42
Заключение	49
Список используемых источников.....	50

Введение

С развитием технологий, появляются новые полимерные материалы, которые весьма успешно конкурируют с металлами, и даже вытесняют их. Тем не менее, без металлов и сплавов не сможет обойтись ни одна отрасль науки и техники, будь то медицина, сельское хозяйство, машиностроение и др. Везде необходимо эффективное применение уже существующих и разработка новых материалов.

Среди огромного многообразия металлов и сплавов есть один, особенно «модный» сегодня, благодаря сочетанию в нём множества интересных свойств: высокая прочность, термостойкость, биоинертность и это – магний. За магниевыми протезами и имплантатами стоит будущее медицины – вот, почему так важно заниматься разработками магниевых материалов. Перспективной также считается возможность применения магниевых сплавов в авиа и ракетостроении, поскольку масса магния почти в два раза меньше массы алюминия, сплавы на основе которого активно применимы сейчас в этих отраслях. Снижение веса конструкции приведёт к меньшему энергопотреблению – это экономически выгодно.

Несмотря на все вышеперечисленные положительные моменты, современное производство магния является экологически неблагоприятным, поскольку, процесс сопровождается выделением в окружающую среду опасных соединений: хлора и хлорорганических соединений. Поэтому разработка альтернативных методов получения магния весьма актуальна.

Анализ научной литературы позволил сформулировать идею работы — электролитическое получение магния.

Целью работы является отработка состава электролита и методики нанесения магниевых покрытий электролитическим методом из водного раствора электролита.

Поставлены задачи:

5. Провести анализ научной литературы и патентов по теме исследования;
6. Изучить методику нанесения электролитических покрытий;
7. Подобрать состав электролита для электроосаждения магния;
8. Отработать режимы получения магниевых покрытий из выбранного состава электролита.

Работа отражает результаты исследований, связанных с взаимодействием магния с водными растворами электролитов. В качестве магний содержащего вещества было решено использовать бишофит. Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) — магниевая соль, которая широко используется в народном хозяйстве, строительстве и в медицине.

Работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы из 9 наименований.

В первой главе представлен литературный обзор. В нём отражается физико- химическая характеристика свойств магния, пояснены теоретические основы процессов электролитического восстановления металлов из водных растворов электролитов, а также представлен анализ публикаций по проблемам окисления, растворения и коррозии в водных средах.

Во второй главе дано представление о методиках исследования. В работе использованы классические методы исследования кинетики гетерогенных процессов с отслеживанием изменения кислотности раствора электролита и его вязкости. Третья глава посвящена обсуждению результатов эксперимента. Проанализирована морфология осаждённого покрытия, рассмотрены микроснимки, полученные на растровом сканирующем микроскопе JEOL JSM-6000. Дана экспериментальная оценка результатов осаждения магниевых покрытий. В заключении сделаны выводы по работе.

1 Анализ литературы по проблеме исследования

1.1 Обзор сырья для получения металлического магния

В свободном виде магний в природе не встречается, а находится в виде силикатов, хлоридов, карбонатов и сульфатов. Для производства магния используется главным образом магнезит ($MgCO_3$), доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) и гидратных карбонатах, таких как несквегонит ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) и лансфордит ($MgCO_3 \cdot 5H_2O$), а также в солях (эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и кизерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$)).

Магнезит (горький шпат) широко распространён в природе. Минерал можно встретить в двух формах — кристаллической и аморфной. В первом случае имеется чёткое кристаллическое строение и по внешнему сходству напоминает крупнозернистый мрамор. Второй похож на фарфоровую массу. Твердость обоих видов магнезита по шкале Мооса колеблется, в пределах 3,5–4,5; уд. вес 2,9–3,1. Теоретический состав магнезита 47,82% MgO и 52,18% CO₂. Природный магнезит всегда содержит различные примеси: глину, углекислый кальций и др. [10 с.52] В зависимости от примесей он бывает белого, желтого, серого и другого цвета. Для аморфного магнезита характерна примесь кремнезёма и отсутствие примесей соединений железа. В природе магнезит встречается реже, чем известняк и доломит. [5 с.51] Для производства магния используют высококачественный магнезит с минимальным содержанием примесей.

Доломит — часто встречающаяся горная порода. Твердость доломита по шкале Мооса 3,5–4,0; уд. вес 2,85–2,95. Теоретическое содержание в доломите CaCO₃ — 54,27%; MgCO₃ — 45,73% или в окислах: CaO — 30,41%; MgO — 21,87% и CO₂ — 47,72%. Природный доломит имеет обычно некоторый избыток углекислого кальция. Кроме того, в доломите встречаются глинистые и другие примеси. Цвет доломита белый, желтый и буроватый, в зависимости от примесей, главным образом железистых соединений. Он отличается от вскипающего от слабой соляной кислоты

известняка тем, что на доломит эта кислота действует только при нагревании или измельчении в порошок. [1 с.51] Карналлит — минерал класса галогенидов. Часто содержит включения частиц глинистых минералов, гематита, гидроокислов железа. Химический состав: магний (Mg) 8,7%, калий (K) 14,1%, хлор (Cl) 38,3%, вода (H₂O) 38,9%. Обычно образует зернистые массы, находится преимущественно в составе полиминеральных агрегатов в смеси с галитом, сильвином и др. минералами соляных отложений. Сильно гигроскопичен. Диагностические признаки: характерный жгучий горько-солёный вкус, растворяется в воде, пламя окрашивает в фиолетовый цвет. [2 с.51]

Данные минералы имеют кристаллическую структуру ГЦК. В зависимости от химического состава сплав, который необходимо получить, выбирают ту или иную породу. Затем выбранную руду подвергают обжигу при температуре свыше 1500°C, получая так называемый периклаз. Периклаз – минерал, оксид магния с совершенной спайностью, важная составная часть всех огнеупоров. Области применения имеют свои определенные требования к различным техническим условиям, например, по содержанию главных оксидов: производство огнеупоров в черной металлургии, литейном производстве, промышленности (MgO – не менее 12%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ + Mn₃O₄ 3–6%, крупность для обжига и заправки мартеновских печей 5–25 и 25–80 мм, для порогов печей 35–100 мм).

Оксид магния подразделяется на ряд категорий – это слабо обожженный (температурный интервал 815–900 °C), или каустический кальцинированный MgO, с наивысшей реакционной способностью и наибольшей площадью удельной поверхности; сильно обожженный MgO (при температурах 1300–1500 °C) с пониженной реакционной способностью и меньшей площадью удельной поверхности; MgO мертвого обжига, или периклаз (выше 1500 °C), без реакционной способности; плавкая магнезия (выше 1500 °C) с наименьшей реакционной способностью (Shand, 2006). При температуре выше 2800 °C образуется плавленный периклаз, который

применяется в производстве особо ответственных огнеупоров, а также в качестве электроизоляционного материала для трубчатых электронагревательных элементов (ТЭНов). Из каустического магнезита получают металлический магний. [7 с.51]

1.2 Методы получения магниевых материалов

1.2.1 Получение магния электроосаждением из расплава

Существует два основных способа получения магния на производстве: электролитический способ (около 70% всего металлического магния создаётся именно этим путём) и термический способ (порядка 30% промышленности).

Метод получения металлического магния **путём электролиза водного расплава** хлористого шестиводного магния в сочетании с хлоридами натрия и калия (**из карналлита** ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$)). Карналлитовую руду очищают от примесей перекристаллизацией. Обогащенный карналлит обезвоживают, расплавляют и загружают в электролизеры, в которых хлористый магний электролитически разлагается на магний и хлор. Электролиз протекает непрерывно. Магний, полученный электролизом, — основной продукт производства, а хлор — исходный материал в производстве бертоллетовой соли, гипохлоритов и других продуктов. Отработанный электролит, содержащий в основном хлористый калий, периодически извлекают из электролизеров и используют как калийное удобрение или для приготовления флюсов при плавке легких металлов. По мере удаления отработанного электролита в электролизер добавляют расплавленный безводный карналлит. [4 с.51]

Получение магния из магнезита. Магнезит обжигают и полученную магнезию (окись магния) смешивают с углеродистым восстановителем (бурый уголь, нефтяной кокс и др.) и раствором хлористого магния. Шихту брикетируют и затем хлорируют в электрических печах шахтного типа.

Полученный в результате хлорирования окиси магния расплавленный безводный хлористый магний загружают в электролизёры, в которых он непрерывно электролитически разлагается на магний и хлор. Хлор направляют в печи для хлорирования окиси магния. Вследствие потерь полезное использование хлора во всей технологической схеме не превышает 60—70% (30 —40% уходит в окружающую среду вредным выбросом). На германских заводах эти потери возмещали, вводя в печи соответствующее количество газообразного хлора, который получали испарением жидкого хлора. [4 с.51]

Получение магния из морской воды. В магниевой промышленности применяются два варианта одного способа. Морская вода обрабатывается обожженным доломитом (CaO·MgO). Хлористый магний, растворенный в морской воде, реагирует с обожженным доломитом:



В результате этой реакции получают раствор хлористого кальция и гидроксид магния. Следовательно, по этой схеме магний получается не только из морской воды, но и из доломита, примерно, в отношении 1 : 1.

Отличительным свойством магниевых сплавов в жидком состоянии от расплавов других металлов является высокая реакционная активность: они легко вступают во взаимодействие с кислородом и азотом воздуха, разлагают водный пар и поглощают из него водород. Поэтому магний расплавляют в тигельных печах под плотным слоем флюса, который плавится и образует защитную плёнку, или же в специальных герметичных печах. Выплавка магниевых сплавов подразумевает стальные тигли, так как графитовые разъедаются герметизирующими флюсами, а шамотные - привносят в сплав вредные добавки: силицид и оксид магния.

Флюсы должны соответствовать требованиям:

- температура плавления флюса должна быть ниже температуры плавления магниевого расплава;

- иметь способность к рафинации (удалению из сплава оксидов и нитридов);

- иметь высокую степень жидкотекучести;

- при повышенной температуре (750 °С) иметь плотность выше расплава.

При изучении процесса удаления твёрдых неметаллических включений из магниевых сплавов установлено, что при повышении температуры эти включения довольно быстро осаждаются на дно тигля. При температуре 750°С происходит практически полное осаждение из расплава твёрдых осадков и нитридов. Улучшение отстаивания расплава при повышении температуры связано с увеличением разности в плотностях сплава и взвешенных неметаллических частиц.

Более полное удаление твёрдых неметаллических включений осуществляется посредством обработки сплава расплавленным флюсом. Для ускорения процесса полного удаления неметаллических примесей из расплава его следует перемешивать.

По окончании перемешивания начинается процесс оседания этих частиц на дно тигля. Очищение расплава от взвеси хлоридов и оксидов будет происходить тем полнее, чем меньше поверхностная активация флюса к сплаву, больше его плотность и продолжительность отстаивания расплава. Для полного оседания флюса расплав перегревают (до 850 - 900°С), при этом вязкость металла уменьшается, а флюсы практически полностью оседают на дно тигля. С другой стороны, при перегреве достигается измельчение структуры сплава, что приводит к улучшению механических свойств отливаемых деталей. Перегрев сплава осуществляют непосредственно в тиглях с последующим охлаждением металла вместе с печью до температуры заливки металла в форму.

Благоприятное воздействие на измельчение структуры магниевых сплавов оказывает так же элементарный углерод, который образуется из газообразных или летучих соединений углерода, вводимых в сплав при

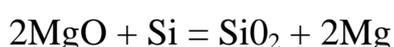
температуре 740°C. В настоящее время нашёл широкое применение способ модифицирования магниевых сплавов с использованием углекислых калия и магния.

В России плавку проводят в обычных плавильных тиглях, закрытых крышкой из стали. Бесфлюсовую плавку магниевых сплавов проводят в открытой печи под защитой элегаза, который обеспечивает получение высококачественных сплавов. Соприкасающиеся поверхности механически обрабатывают для более плотного прилегания крышки к верхним кромкам тигля. Печь оборудована внешней отсасывающей вентиляцией. Подача в тигель газа, защищающего металл от окисления, осуществляется периодически из баллона через редуктор, ротаметр и трубопровод, введённый в верхнюю часть тигля через отверстие в крышке. Подгрузку шихты в тигель так же проводят через отверстие в крышке.

1.2.2 Получение магния термическим методом

Термические методы получения магния основаны на реакциях прямого восстановления окиси магния кремнием (силикотермический метод), углеродом (карботермический метод) и карбидом кальция (карбидотермический метод). Термические методы характеризуются относительной простотой аппаратурно — технологической схемы, особенно схемой подготовки сырья, отсутствием выделяющихся вредных газов и применением переменного электрического тока или природного горючего газа, поэтому в отдельных конкретных условиях (хорошее сочетание сырьевых и энергетических ресурсов, невозможность использования хлора и др.) термические методы получения магния оказываются экономически целесообразными. [4 с.51]

Силикотермический метод получения металлического магния. Реакция, на которой основан данный метод:



Прежде всего, берётся исходное сырьё – магнийсодержащие руды, обжигаются, дробятся в молотковой дробилке и вальцевой мельнице. Затем получившуюся смесь – шихту, смешивают с восстановителем – кремнием, в присутствии окиси кальция. После смешения, производится брикетирование смеси с помощью вальковых ячейковых прессов высокого давления. Далее осуществляется непосредственное восстановление и переплавка полученного магния. Окись магния восстанавливается до металлического магния в специальных горизонтальных ретортных печах.

Ретортная печь представляет собой устройство сложного строения. Печь включает в себя реторту, которая в свою очередь состоит из двух основных частей: 1) непосредственно, зона реакции — крупный реакционный сосуд из жаропрочной высоколегированной стали; и 2) зона конденсации – представляет собой трубу из углеродистой стали, приваренную к выступающему из печи концу реакционной зоны, имеющую на другом конце водяную рубашку охлаждения, так же имеется штуцер для откачки газов. Зона конденсации герметично закрывается, в ней и установлен конденсатор магния, на стенках которого происходит осаждение паров металла. Чтобы металлический магний осаждался в чистом виде, без других щелочных металлов, предусмотрены несколько дополнительных перегородок в задней части конденсатора, которые образуют зону для осаждения более летучих паров, щелочных металлов (щелочные пары стремятся через отверстия конденсатора в зону, где более холодно, тем самым отфильтровываясь от магния). Данная схема разделения паров позволяет решить ещё одну задачу: исключить опасность воспламенения и взрыва магния при возгорании паров щелочных металлов. Непосредственно к стенкам реторты прилегают несколько перфорированных экранов, выпуклости и впадины которых не совпадают. За счёт такой оригинальной конструкции обеспечивается свободная циркуляция паров магния из реакционной зоны в зону конденсации, а так же не позволяет пылающей

шихте нагреть конденсатор. Ретортная печь включает в себя 20 реторт, установленных в один ряд.

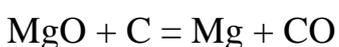
Нагрев печи осуществляется по средствам газового нагрева, горелки расположены вверху и внизу печи (туда также обеспечивается и подача воздуха). Получения магния, в целом, занимает порядка 10 часов. Подачу газа осуществляют таким образом, чтобы к моменту окончания операций, температура внутри реторты составляла порядка 1165°C. Конденсатор охлаждается по средствам циркулирования воды внутри водяных рубашек. Оптимально успешная температура для выпадения наилучшего магниевого осадка колеблется в пределах: 475 — 550°C.

Осаждённый в конденсаторе магний извлекают, разливают в чушки (слитки) магния или используют для приготовления сплавов.

Тяжёлые условия работы (вакуум и высокие температуры) очень быстро приводят в негодность сталь реторт, уже спустя 100 суток реторты сплющивает от таких перегрузок и их приходится выправлять, нагревом и нагнетанием сжатого воздуха. Выправка позволяет продлить срок службы до 250 суток, после чего реторты окончательно приходят в негодность и их заменяют.

Силикотермический метод позволяет получать магний особо высокой чистоты, содержание примесей в металле, полученном данным методом на порядок ниже, чем в металле, полученном электролизом.

Карбидно - термический метод. Реакция, на которой основан метод:



Реакцию можно значительно ускорить, если добавить флюорит (плавиковый шпат) (CaF_2). Магнезит, карбид кальция и плавиковый шпат обжигаются, дробятся, смешиваются и просеиваются через очень мелкое сито, что диаметр прошедших частиц составляет 0,06мм. Состав смеси: 34,5% обожженного магнезита (85% MgO) , 62,2% карбид а кальция (75% CaC_2) и 3% плавикового шпата. После тщательного перемешивания, получившуюся шихту прессуют, получая небольшие таблетки, и загружают

их в реторты. В печь отправляют по 12 реторт за одну загрузку. Нагрев печи, как и в предыдущем методе, осуществляется газом.

1.3 Магниевые покрытия

В ряде отраслей промышленности (нефтяной, химической, газодобывающей и т.д.), детали и их компоненты работают в условиях повышенной коррозионной агрессивности сред (под воздействием высокого давления, тяжёлого нагружения, огромных скоростей вращения, едких щелочей и кислот) – это ведёт к быстрому приходу в негодность. Коррозия металла приводит к значительным убыткам. Именно поэтому необходимо принимать меры по защите поверхности изделий от внешних губительных воздействий. Методы защиты выбирают исходя из условий работы изделия, химсостава сред и прочих факторов, определяющих механизм разрушения детали.

Электрохимическая коррозия – один из наиболее часто встречающихся типов разрушения. Сюда относится коррозия в морской воде, подземной среде, коррозия в растворах электролитов и т.д.

Магниевые покрытия нередко применяются в промышленности для защиты от коррозии. Это связано с высокой активностью металла и его реакционной способностью. Иногда именно специфика металла вступает в реакции и играет важнейшую роль при выборе покрытия. Например, магний на поверхности стали будет играть роль восстановителя. Коррозия в паре железо — магний в кислой среде происходит следующим образом:

анодный процесс: $\text{Mg} - 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ (окисление магния);

катодный процесс: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (восстановление водорода).

Так как при нарушении целостности покрытия, коррозии будет подвержен металл с более низкой реакционной способностью, в связи с этим очень целесообразно использовать именно магний, поскольку, его реакционная способность ниже, чем у железа.

Отличительным свойством магния является его невысокая плотность, которая равна $1,738 \text{ г/см}^3$. Магний легче железа в 4,5 раза, меди в 5 раз, титана 2,6 раза и алюминия в 1,5 раза.

Электропроводность магния составляет 38,6% от электропроводности меди. Стационарный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду (н.в.э.) 1,35 В. Перенапряжение водорода для литого металла составляет 0,30 В.

Легирование магния алюминием, цинком, цирконием способствует значительному повышению прочностных характеристик.

При температурах ниже 450°C тонкая окисная плёнка обладает защитными свойствами. При более высоких температурах плёнка становится неустойчивой и разрушается, вследствие чего облегчается доступ кислорода к поверхности металла.

В отличие от алюминия магний не взаимодействует с растворами едких щелочей и устойчив по отношению к фтористым соединениям и плавиковой кислоте; на магний не действуют керосин, бензин, минеральные масла. С водой, особенно содержащей соли, магний реагирует, выделяя водород и образуя студенистый осадок гидроокиси.

Стандартный потенциал магния ($-2,34 \text{ В}$ относительно н.в.э.) в зависимости от среды может изменяться в широких пределах - от $+0,50$ до $-1,64 \text{ В}$. Такой широкий диапазон потенциалов магния и его сплавов в значительной степени зависит от состояния поверхности и определяется состоянием плёнки, имеющейся или возникающей в данной среде на поверхности магния. [6 с.51]

1.4 Электролитическое осаждение металлов

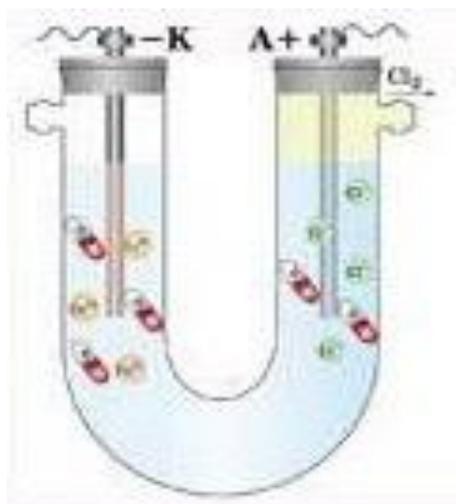
1.4.1 Сущность процесса электролиза и основные понятия

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности электродов, при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита [8 с.49]

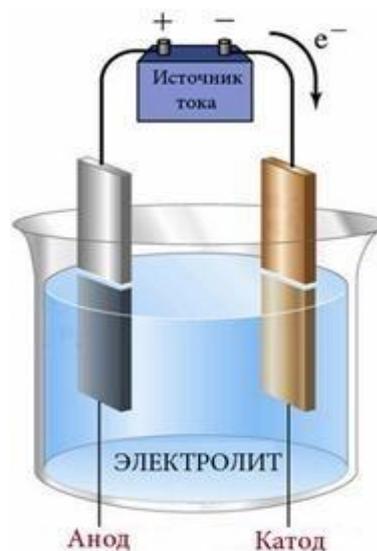
За счёт электрической энергии активизируется химическая реакция восстановления на катоде и окисления на аноде — в этом и состоит сущность методики электролиза. То есть, это не химическая окислительно-восстановительная реакция, где окислитель и восстановитель – какой-либо элемент, ион, атом в непосредственно реагирующих между собой веществах, а два каких-либо металла.

Прибор, для осуществления электролиза называется **электролизёр**. Он может выглядеть как U-образная трубка (рисунок 1 а) (чаще всего такой используют на показательных лабораторных работах в учебных заведениях), в которой помещены 2 электрода, которые фиксирует пробка. В данный сообщающийся сосуд налит электролит. Сверху, к концам электродов, подключён источник тока; положительный заряд идёт на анод, отрицательный - к катоду. Также она может выглядеть как ванночка, наполненная раствором или расплавом электролита, в которую помещают два электрода, (чаще всего это пластины) (рисунок 1 б). Движение электрического тока происходит от анода к катоду (от плюса к минусу).

На производстве процесс электролиза осуществляют в специальных **гальванических ваннах**. Которые представляют собой открытые резервуары со специальным раствором (или расплавом) (рисунок 2 а). Они могут быть разных габаритов, в зависимости от размера и формы погружаемой детали. Кроме всего прочего, покрытие гальванической ванны должно быть устойчиво к воздействию электрического тока, химически устойчиво, не бояться резких перепадов температур. На предприятиях по производству, чаще всего используют ванны из стекла или пластика.



а



б

Рисунок 1 – Схема U – образного электролизёра (а); схема портативной электролизёрной установки (б)

Для стабильной работы гальванических ванн и получения высококачественных покрытий необходимо поддерживать неизменным состав электролита. Этого можно добиться, регулируя состав непрерывного циркуляционного потока на входе в ванну. Для этого разработали гальванические ванны со сборными емкостями, предназначенными для непрерывной циркуляции раствора и корректировки его состава.

Устройство гальванических ванн не относится к категории сложных. Данный вид оборудования состоит из емкости, в которую заливается приготовленный раствор для покрытия любого типа металла защитной пленкой против коррозии. К ваннам для процедуры гальванического покрытия металлов подключается устройство, которое дает возможность использовать электрический ток. В результате получается конструкция, которую можно нагревать, охлаждать и использовать электрическое напряжение. Изготовить такое оборудование можно и в домашних условиях. Для этого очень важно подобрать такие материалы, которые при взаимодействии с растворами не меняют свои свойства и прочность [9 с.49]



а



б

Рисунок 2 — Производственная гальваническая ванна из полипропилена (а); лабораторная электролитическая ячейка (б)

Гальваническое нанесение покрытий на мелкие детали требует более высокого напряжения питающего тока, чем стационарные гальванические ванны. Кроме того, время образования защитного слоя намного больше. Но все это окупается возможностью большей загрузки деталей. Также трудоемкость процесса не так велика (загрузка и выгрузка обрабатываемых мелких деталей проводится насыпью).

Электролитическая ячейка - приспособление для проведения испытаний электролитических процессов. Применяется, главным образом, в лабораториях, при штучных испытаниях и экспериментах (не применим для массовых поточных процессах на производстве). Представляет собой небольшого объема сосуд из стекла, заполненный электролитом, с плотно закрывающей крышкой из фторопласта, в которой имеются 3 отверстия с креплениями для электродов. Первое отверстие занимает катод – его называют рабочим электродом, поскольку именно на нём протекает электрохимический процесс, который изучается. Другое отверстие занимает анод - вспомогательный электрод, который отдаёт свои частички объединяющемуся электролиту, тем самым, насыщая его. Третье отверстие

(на равном расстоянии от анода и катода и по центру между ними) занимает электрод сравнения. Расстояние между рабочим и вспомогательным электродом 30мм (рисунок 2 б).

Электролит – это водный раствор (или расплав) солей, проводящий электрический ток, в результате диссоциации ионов. [9 с.49] Электролиты необходимы для протекания электролиза. В ходе окислительно-восстановительного процесса, происходит разложение данного солевого раствора. Ионы — частицы электролита, которые проводят электрический ток.

Электрод – это проводник электрического тока, который вступает в реакцию с ионным проводником – электролитом. [3 с.49] Отличительной характеристикой электродов является электродный потенциал, который проявляется на границе между электродом и электролитом. При проводимых исследованиях были задействованы электроды трёх видов: рабочий электрод, вспомогательный и электрод сравнения.

Катод (рабочий электрод) - электрод, на котором протекает процесс восстановления (сам катод отдаёт электроны, а катион принимает электроны, катод отдаёт электроны электролиту). Катион положительно заряженная частица электролита, которая «налипает» на отрицательный катод

Анод (вспомогательный электрод) — это электрод, на котором осуществляется процесс окисления (анод принимает электроны, анион отдаёт их). То есть анионы движутся к аноду, они отдают на анод свои электроны. Сами анионы окисляются, а анод считается восстанавливаемым. Анод бывает двух типов: инертный и растворимый. Инертный электрод не участвует в химических реакция, сам по себе остаётся без изменений. А растворимый электрод анод вступает непосредственно в химические реакции, переходит в среду реакции и со временем его объём меняется, поскольку он растворяется в процессе электролиза.

Электрод сравнения – электрод, обязательно входящий в состав электролитической ячейки и предназначенный для измерения

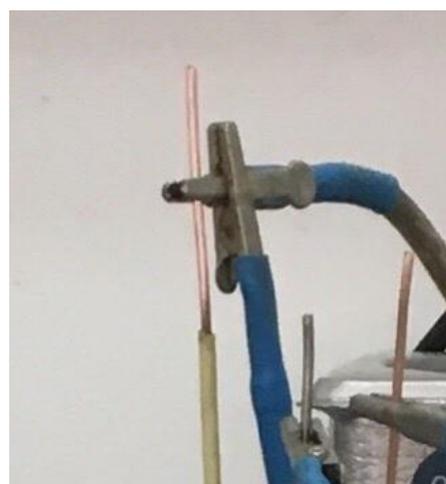
электролитического потенциала системы в потенциостатическом режиме, поскольку измерить величину потенциала отдельного электрода невозможно [14 с.50]. В данном исследовании, в качестве электрода сравнения будет выступать металлическая проволока с загнутым заостренным концом.

Потенциостат – электронное устройство, которое предназначено для автоматического контроля потенциала электрода и способно поддерживать его заданную величину. [14 с.50] Внешне выглядит как металлический прямоугольный блок, от которого выведены 4 провода с клеммами (рисунок 3 а). Данный прибор может работать в двух режимах: гальваностатическом – когда установлена фиксированная плотность тока, и потенциостатическом – при постоянном перенапряжении (разность напряжений анода и электрода сравнения)

Прибор имеет несколько режимов осаждения, наиболее часто используемые из них это **стационарный** (режим, в котором электрический ток постоянный по величине и направлению) и **импульсный** (в котором ток меняет направление и величину. Превосходство импульсного режима над стационарным в том, что покрытия, получаемые этим путём, более гладкие и осаждение идёт более равномерным слоем.



а



б

Рисунок 3 — Используемый в работе потенциостат (а); подключение к клеммам при стационарном режиме электроосаждения (б)

Огромным достоинством данного прибора является то, что его можно использовать как для образцов малых размеров, так и для крупногабаритных деталей. Аппарат очень прост в использовании, поскольку полностью сопрягается с компьютером, при помощи специальной программы “ELINS Electrohemecal Instruments” Включив потенциостат, в сеть, нажав кнопку включения на задней панели блока, мы открываем окно “ELINS Electrohemecal Instruments” на компьютере, можем выбрать наиболее подходящий режим осаждения, задать перенапряжение и выставить время осаждения, достигнув которого прибор автоматически выключается. Кроме всего прочего, на протяжении всего эксперимента идёт построение графика, на котором мы можем отследить зависимость силы тока от времени.

Благодаря большому количеству диапазонов тока, потенциостат можно использовать для различных коррозионных и электрокаталитических исследований и испытаний. Кроме того, этот прибор можно применять в работе с малыми токами, например, с биохимическими объектами.

Как показано на рисунке 3 а, потенциостат имеет 4 клеммы, две из которых отмечены знаком плюс: это клеммы “Comp” и “Work” в стационарном режиме потенциостата эти клеммы замкнуты между собой и обе они идут на анод (рисунок 3 б). Две другие клеммы, отмеченные отрицательным знаком. Клемма, которая подписана английским словом “Counter”, что в переводе означает “счётчик” подключается к катоду. Другая отрицательная клемма - “Ref” идёт на электрод сравнения. Очень важно не перепутать полярность подключения клемм, в противном случае произойдёт короткое замыкание цепи и потенциостат автоматически отключится.

Гальваника — это метод электрохимического осаждения металлов на модели, которая после окончания процесса отделяется. Методика данной технологии проста, но гениальна. Первым делом изготавливают чертёж, согласно ему создают модель. Места модели, где не должно осуществляться электроосаждение - изолируют. Только после этого всю систему помещают в

гальваническую ванну с электролитом, где посредством электроснабжения осуществляется наращивание рабочего слоя, который задаёт форму будущей детали. Чаще всего для изготовления подобного слоя применяют сплав из никеля с кобальтом, толщиной до трёх миллиметров. Затем поверх рабочего слоя осаждают конструкционный слой из меди, его толщина суммарно с предыдущим слоем не должна превышать 10 мм.

С помощью гальванопластики можно покрыть металлом любые предметы. Области применения гальванопластики в технике обширны и разнообразны. Она применяется везде, где точность воспроизведения литья или штамповки оказывается грубой и недостаточной. Электролитические осадки меди широко применяются как подслои перед нанесением других видов покрытий для местной защиты, для получения точных металлических копий и полых тонкостенных деталей сложного профиля.

1.4.2 Осаждение металлов

Электрохимическое осаждение металлов относится к самым старым способам повышения качества поверхности изделия. Гальванические покрытия нашли широкое применение в промышленности благодаря широкому выбору материала покрытия (практически все металлы) и высокой технологичности процесса.

Выводы по разделу

Подведем следующие выводы:

- разработка альтернативных методов получения магния весьма актуальна, в связи с экологическими и экономическими несовершенствами существующих методов получения металлического магния;

- несмотря на актуальность данного направления, получить стабильный по составу электролит для получения магниевых осадков из водного раствора солей до сих пор не удалось;

- магниевые покрытия нередко применяются в промышленности для защиты от коррозии, дело в том, что магний имеет высокий электроотрицательный электродный потенциал, что дает возможность защищать изделия при нанесении его на поверхность.;

- приборы для электрохимических исследований фирмы “ELINS Electrohemecal Instruments”, а в частности, потенциостат модели “P — 150J” является весьма перспективным средством для выполнения выпускной квалификационной работы;

- широкое применение гальванических покрытий в промышленности обусловлено большим ассортиментом выбора материала покрытия и высокой эффективностью процесса.

2 Методики исследований свойств электролита и морфологии поверхности электролитического магния

2.1 Методика приготовления магний содержащего электролита

Анализ научной литературы позволил нам для приготовления электролита электроосаждения использовать бишофит ($MgCl_2 + 6H_2O$). Бишофит - это магний содержащий порошок, который мы использовали в различных количествах [1 с 49].

Для приготовления первого электролита (электролит № 1) был взят бишофит массой 50г и 50 мл. бидистиллированной воды. Смешивать ингредиенты необходимо в интервале температур $t \approx 40 - 50^\circ C$. Для этого удобно использовать электронную мешалку с нагревом. Время растворения ≈ 30 мин.

Методика приготовления состоит из следующих операций:

1. Приготовить химическую посуду: два мерных стакана, предварительно ополоснуть проточной водой и обсушить. Затем обработать дистиллированной водой и досуха просушить в потоке воздуха.

2. Произвести взвешивание на электронных весах реактивов. Для этого необходимо открыть створки весов, установить сначала пустой мерный стакан на весы, нажать кнопку «RE-ZERO», тем самым обнулив весы (вес стакана теперь учитываться не будет).

3. Мерной ложкой аккуратно поместить реактив в стакан, расположенный на весах. Отмерить необходимый вес в 50г (рисунок 4 а).

4. По окончании взвешивания створки весов закрыть и выключить.

5. В другой мерный стакан отлить (50 мл) бидистиллированной воды (рисунок 4 б).

6. В емкость большего объема из термостойкого стекла перелить бидистиллят, поставить емкость на электронную магнитную мешалку, в емкость опустить термометр, предварительно закрепив на штативе.



а



б

Рисунок 4 – Операция взвешивания сухого реактива на электронных весах (а); внешний вид лабораторной установки для приготовления электролита

7. Электронную мешалку с нагревом установите на тот же штатив, подключите к сети.

8. С помощью резисторов установите температуру и силу магнитного поля для необходимой скорости вращения якоря мешалки.

9. Постепенно ввести в воду весь объем бишофита и оставить перемешиваться в течение 30 мин. За это время бишофит полностью растворится в жидкости (рисунок 4 б).

10. После того как электролит был готов, его перелили в стерильную колбу закрывающуюся крышкой. Колба была промаркирована.

По такой же методике был приготовлен электролит № 2.

Состав электролита № 2: 50 мл. бидистиллированной воды + 75г. бишофита.

Готовые электролиты были помещены в вытяжной шкаф (без доступа солнечных лучей), на несколько суток. Стоит отметить, что в течение этого времени выпадение осадка не произошло.

2.2 Методика измерения вязкости электролита на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO

1. Для удобства и качества измерений прибор зафиксирован на массивном штативе (рисунок 5), высота которого настраивается, за счёт подкручивания двух регулировочных винтов (ножек) в основании штатива.

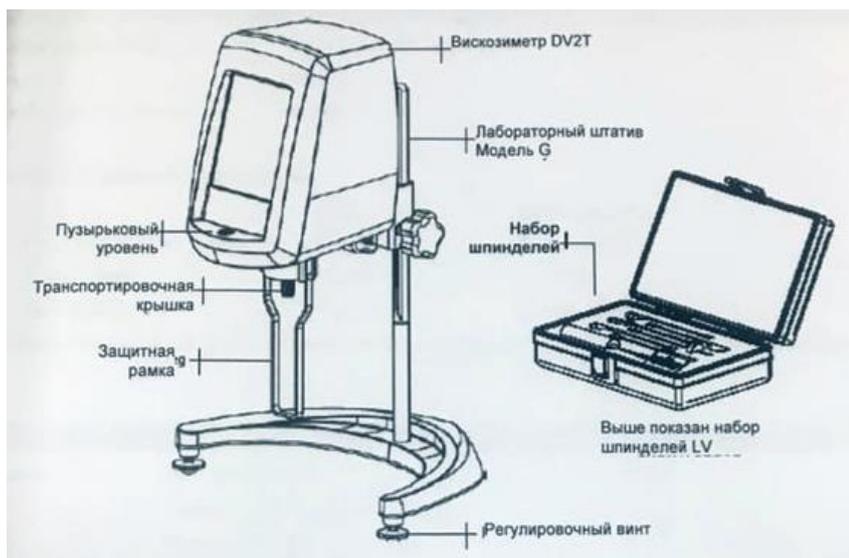


Рисунок 5 – Схематическое изображение вискозиметра и дополнительных компонентов к нему

До начала работы прибор необходимо уравновесить. Это делается с помощью встроенного в верхнюю панель, под дисплеем вискозиметра, уровня (рисунок 6 а). Подкрутите винты в основании штатива, добейтесь того, чтобы пузырёк уровня оказался в центре обозначенного круга (рисунок 6 б).



а



б

Рисунок 6 – Внешний вид прибора (а); внешний вид уровня вискозиметра (б)

2. Выберите шпindel (рисунок 7 а, б). Для жидкости неизвестного рода, это довольно сложный процесс, заключающийся в методе проб и ошибок. Причём, стоит учитывать, что диапазон вязкости обратно пропорционален размеру шпинделя.

В данном случае, затруднений не возникнет, поскольку основой электролита является вода. Для данного водного раствора выберите шпindel первого номера «LV - 01, (61)».



а



б

Рисунок 7 - Кейс для хранения набора шпинделей LV (а); набор шпинделей, среди которых шпindel первого номера «LV - 01, (61)» (б)

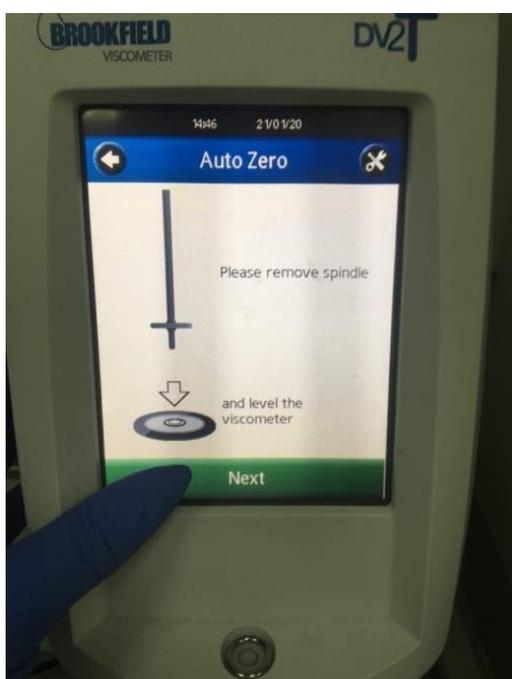
3. Перед тем, как выполнить ряд измерений, определитесь с объёмом ёмкости, в которую будет погружён шпindel. В идеале, необходимо использовать низкий стакан Гриффина, внутренний диаметр которого составляет 8,25 см, а объём 600 мл. За неимением данного, подойдёт любая другая ёмкость, способная вместить в себя шпindel так, чтобы он был полностью погружен и не касался стенок и дна сосуда. От объёма и диаметра использованной ёмкости напрямую зависят результаты измерений, поскольку, суть метода измерений заключается в фиксации движения слоёв жидкостных масс (в ламинарном режиме). Следовательно, в сосудах меньшего объёма и диаметра трение жидкости о дно и стенки сосуда будет значительно выше, и это повлечёт высокие погрешности измерения. Возьмите мерную колбу объёмом 50мл и диаметром равным 4см. Дальнейшие измерения вязкости других составов проводите в этой же таре, тогда погрешностью можно будет пренебречь, поскольку во всех измерениях она будет примерно равной.

4. Включите вискозиметр, нажав кнопку на задней панели установки (рисунок 8). На дисплее прибора появится название фирмы и марка прибора.



Рисунок 8 – Задняя панель вискозиметра с кнопкой включения прибора

5. Перед непосредственными измерениями, обнулите прибор. Данное действие проводите после каждого включения прибора. Для этого служит «AutoZero» (рисунок 9 а). Удостоверьтесь в том, что никакой из шпинделей ещё не подключен, а сам прибор стоит строго горизонтально поверхности (проверьте по уровню). Нажмите зелёную клавишу «Next» внизу экрана. Запустится обнуление: прибор прокрутит крепление шпинделя вхолостую, тем самым настраивая его для новых измерений (рисунок 9 б). Это займёт порядка 15 секунд.



а



б

Рисунок 9 - Экран обнуления прибора «AutoZero» (а); обнуление прибора (б)

6. Зафиксируйте заранее выбранный шпиндель «LV - 01 (61)». Сделайте это с помощью резьбы на креплении установки, которая выполняет роль крутящего момента (рисунок 10 а).

7. Налейте исследуемую жидкость в заранее подготовленную мерную колбу диаметром 4см и объёмом 50мл.

8. Зафиксируйте колбу с исследуемой жидкостью так, чтобы шпindel был погружен в неё до определённой отметки (почти целиком), но, при этом, не касалась дна и стенок сосуда. Для фиксации примените лабораторный штатив с лапкой (рисунок 10 б).

9. После того, как всё установите и настроите, посмотрите на меню, которое вышло на дисплее после обнуления: «Configure Viscosity Test» (рисунок 11 а). В данном окне задайте параметры, необходимые для точного измерения: «Spindle» - укажите код шпинделя (61), «Set Density» - выставите плотность рода жидкости = 1, «Speed» - задайте скорость вращения шпинделя (в оборотах в минуту) = 200. [13 с.50]



а



б

Рисунок 10 - Фиксация шпинделя «LV - 01 (61)» (а); фиксация сосуда с исследуемой жидкостью (б)

10. Нажмите зелёную клавишу «Run» на дисплее, тем самым, запустите измерение.

11. Процесс запущен, шпindel крутится, экран выдал «Running Viscosity Test», что переводится как «Испытание на вязкость» (рисунок 11 б). Проследите за тем, как меняются числа измеряемых величин. Они должны скачкообразно увеличиваться, это говорит о том, что измерение идёт

стабильно и никаких проблем не возникает. Если же вместо чисел будет знак «E» - это значит, что прибор выдаёт ошибку в измерении или возникла перегрузка. Чаще всего, причина этому неправильная фиксация сосуда с исследуемой жидкостью (шпindelъ касается стенок или дна). В этом случае, остановите измерение, нажав красную клавишу «StopTest», исправьте неполадки и запустите измерение заново.

12. Спустя минуту вы получите результат.



а



б

Рисунок 11 - Экран «ConfigureViscosityTest», установка необходимых параметров (а); экран испытания (б)

13. При необходимости, можете сохранить полученные данные в памяти прибора, для этого нажмите зелёную клавишу «ConfigureTest», после чего выйдет диалоговое окно с вопросом о сохранении данных, где можно выбрать «Yes» или «No». Не сохраняйте (рисунок 12).



Рисунок 12 – Результаты испытания

14. Извлеките стакан с исследуемой жидкостью.
 15. С помощью кнопки на задней панели вискозиметра отключите прибор.
 16. Открутите шпindel, сполосните его дистиллированной водой и насухо протрите бензольным фильтром. Уберите на место.
 17. Уберите за собой рабочее место.
- Стоит отметить, что проводимые исследования дали значение динамической вязкости, которая измеряется в cSt (Сантистоксах).

2.3 Цифровой измеритель кислотности

Цифровой измеритель кислотности или рН-метр модели HI 2211 рН/ORP Meter производства фирмы HANNA instruments предназначен для измерения уровня рН в жидкостях (рисунок 13). Если уровень рН находится в пределах от 1 до 6,99, то среда называется кислой. Если 7,0 – нейтральная среда. При уровне рН от 7,1 до 16,0 среда является щелочной. Данный прибор измеряет уровень рН в жидкостях и её температуру. Перед проведением измерения рекомендуется опустить измерительный электрод на 30 минут в дистиллированную воду. Это особенно необходимо, если прибор не использовался в течение длительного периода времени. На дисплее

прибора отражается два числовых значения: кислотность и температура исследуемой жидкости. Для проведения измерений, опустите электрод и термометр в раствор. Показания будут скакать в течение 5 минут. Дождитесь стабильных показаний прибора.

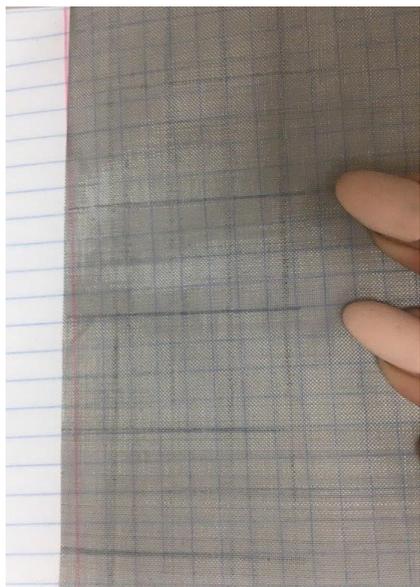


Рисунок 13 - pH- метр HI 2211 pH/ORP Meter фирмы HANNAinstruments

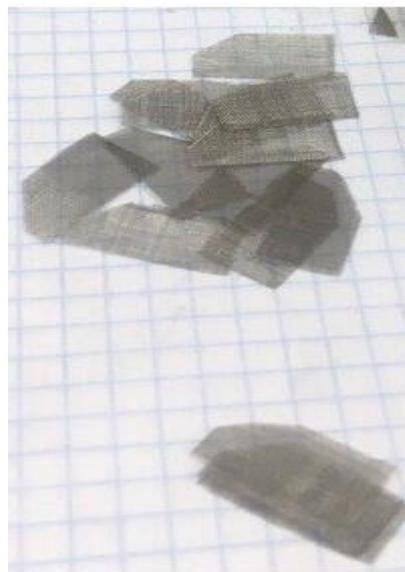
2.4 Методика подготовки подложки для электроосаждения

1. При работе в лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности. Приступая к работе, осматривается и приводится в порядок рабочее место. При подготовке подложек для дальнейшего на них электроосаждения все работы производятся в медицинских печатках и халате.

2. Берётся заготовка в виде микросетки из нержавеющей стали (рисунок 14 а). Из неё нарезаются образцы прямоугольной формы, размером 1×2 см; правый верхний уголок которых срезается, чтобы не путать стороны образцов в дальнейшем (рисунок 14 б).



а



б

Рисунок 14 – Внешний вид микросетки из нержавеющей стали (а);
заготовки катода-микросетки для электроосаждения (б)

3. Стекланный мерный стакан споласкивается в проточной воде; из упаковки лежащей на столе необходимо достать бензольный фильтр, на который в последующем будет опрокинут мокрый стакан (чтобы тот обтёк).

4. После того, как стакан достаточно обтек, он снова споласкивается, но уже дистиллированной водой (небольшое количество использованной при споласкивании воды, можно вылить, во встроенную в вытяжной шкаф раковину).

5. На некоторое время отложите стакан в сторону, возьмите другой мерный стакан большего объема. Наберите в него воды из-под крана и этой водой наполните ультразвуковую ванну, так, чтобы уровень воды в ней соответствовал полосе на внутренней стенке ванны.

6. После этого включите ультразвуковую ванну в розетку и нажмите кнопку включения на задней панели корпуса. Внимание! Не включать без воды!!!

7. Еще раз удостоверьтесь, что вода в ванну налита, затем опустите в неё металлическую сетчатую полочку, которая необходима, чтобы в последующем стаканы с образцами не раскидывало по всей ванне (выполняет роль фиксатора).

8. В дважды сполоснутый стакан кладётся образец и наливается изопропиловый спирт, при этом установите стакан на полку в ультразвуковую ванну. Уровень изопропилового спирта в стакане должен быть таким, чтобы стакан твердо стоял на полочке, а не всплывал под действием выталкивающей силы воды.

9. С помощью кнопок на передней панели ультразвуковой ванны выставите таймер выдержки образца на 7-10 мин. После этого нажмите кнопку запуска.

10. По окончании заданного времени, ультразвуковая ванна автоматически останавливается. После этого снимите стакан с образцом и установите его на бензольный фильтр.

11. Возьмите еще два чистых мерных стакана из шкафа под вытяжным шкафчиком, ополосните их под краном, затем дистиллированной водой и после этого налейте в оба стакана дистиллированную воду.

12. Найдите в шкафу под вытяжным шкафом пинцет (желательно, чтобы на его поверхности не было окислов), протрите пинцет изопропиловым спиртом.

13. Пинцетом достаньте образец из стакана с изопропиловым спиртом, сполосните его: сначала в одном стакане с дистиллированной водой, затем в другом. Внимание! Прodelывать все действия с образцом исключительно пинцетом, руками трогать запрещено!

14. Просушите образец в потоке воздуха (при помощи фена), затем поместите его в пробирку и уберите на штатив (рисунок 15).



Рисунок 15 - Штатив с готовыми образцами для осаждения

15. Прodelайте все эти действия с остальными образцами.

16. Уберите за собой рабочее место, штатив с образцами отнесите в специально отведенное место в шкафу, поверх штатива положите медицинские перчатки.

2.5 Методика электроосаждения магния из водного раствора

1. Изготовьте электроды для катода: возьмите толстую медную проволоку, ошкурите ее наждачной бумагой, чтобы убрать все окислы. Это делается для того, чтобы она лучше проводила ток. К концу зачищенной проволочки для фиксации катода (в виде сетки из нержавеющей стали), плоскогубцами закрепите зажим типа «крокодил» (рисунок 16 а)

2. В качестве анода, будет выступать металлическая пластина из хрома. ВАЖНО, что размер пластины – анода, вдвое больше катода (рисунок 16 б).

3. Электродом сравнения, будет стальная проволока заостренная на конце. Ее тоже необходимо зачистить наждачной бумагой для удаления окислов.



а



б



в

Рисунок 16 - Зажим типа «крокодил» (а); пластины-катоды из хрома (б); электролитическая ячейка с электролитом (в)

4. Подготовьте электролитическую ячейку: банку необходимо сполоснуть проточной водой, затем дистиллированной, подождать пока она немного обтечет на бензольном фильтре и насухо высушить в потоке воздуха (с помощью фена).

5. В сухую банку электролитической ячейки залить электролит первого состава, примерно 1/3 банки (рисунок 16 в).

6. Со штатива с пробирками достаньте одну пробирку, пинцетом аккуратно закрепите ее в зажиме – крокодильчике.

7. Зафиксируйте все электроды в крышке электролитической ячейки, опустите в банку с электролитом и закрутите.

8. Включите в сеть потенциостат, подсоедините клеммы к электродам, причем на анод идут две замкнутые клеммы (рисунок 3 б).

Две другие клеммы, отмеченные отрицательным знаком. Клемма, которая подписана английским словом “Counter”, что в переводе означает “счётчик” подключается к катоду. Другая отрицательная клемма - “Ref” идёт на электрод сравнения. Очень важно не перепутать полярность подключения клемм, в противном случае произойдёт короткое замыкание цепи и потенциостат автоматически отключится.

9. Включите компьютер, откройте программу « ELINS». В меню режимов, выберите «стационарный». Время выдержки установите 10 мин. и разность потенциалов 900 мВ. Запускайте электроосаждение. Спустя 10 мин. потенциостат автоматически отключится.

10. Пока программа запущена, подготовьте два мерных стакана с бидистиллированной водой, соответственно, перед этим сполосните их в двух водах и просушите в потоке воздуха.

11. После этого можете отсоединять клеммы от электродов. Открутив крышку электролитической ячейки, разжав крокодильчик, пинцетом извлекаем катод из нержавеющей микросетки.

12. Достав образец, тщательно сполосните его, сначала в одном стакане с бидистиллированной водой, а затем в другом. После этого просушите образец в потоке воздуха. Положите образец обратно в пробирку, промаркировав ее «M1».

13. Все действия п.п. 1-10 повторите для каждого образца

2.6 Методика получения микроснимков на микроскопе JEOL JCM-6000

Современный настольный растровый электронный микроскоп JEOL JCM-6000 имеется в оснащении НИО- 3 (рисунок 17). Использование данного прибора позволяет изучить морфологию и структуру магниевых покрытий. Возможность с помощью точной техники определить микроанализ и внешний вид образцов в режиме реального времени безмерно важна.



Рисунок 17 - Растровый электронный микроскоп JEOL JCM-6000

Микроскоп подключен к моноблоку, в котором установлена специальная программа, имеющая понятный интерфейс, что позволяет интуитивно с ней управляться. Исследуемые образцы помещаются в вакуумную камеру, на предметный столик (рисунок 18).



Рисунок 18 – Предметный столик вакуумной камеры прибора

Камера закрывается, и в течение 2-3 минут происходит откачка воздуха из камеры, создаётся вакуум. Стоит отметить, что для данного прибора нет необходимости в глубоком вакууме, это значительно упрощает весь процесс исследования. Рабочий диапазон увеличений прибора от 10х до 60 000х, а размеры образца 70 мм в диаметре и 50 мм по высоте. После того, как в камере установился вакуум, автоматическая система автомасштабирования и регулировки изображения позволяет получить чёткие снимки микроструктуры. Приближение образца можно осуществлять с помощью регуляторов дальности на внешней панели камеры (рисунок 18).

Выводы по разделу

Данная глава описывает:

- методики подготовки подложек для электроосаждения металлических покрытий;
- приготовления электролита для электроосаждения;
- навыки получения электролитических покрытий методом электроосаждения;
- принципы работы с экспериментальными установками и исследовательским оборудованием, в частности, был освоен принцип работы потенциостатов - гальваностатов, дистилляторов, ультразвуковых ванн, растрового электронного микроскопа JEOL JCM-600, рН- метра модели HI 2211 рН/ORP Meter производства фирмы HANNA instruments и др

3 Результаты исследований

Как указывалось в пункте 2.1 второго раздела, для приготовления водного электролита использовался бишофит ($MgCl_2 + 6H_2O$) в различных концентрациях (от 1 г/мл до 1,5 г/мл). Высокая концентрация бишофита необходима для проведения стабильного электролитического осаждения. Электроосаждение осуществлялось как из чистых электролитов с разной концентрацией бишофита, так и из электролитов с добавлением натриевой соли (до 2,5 г/мл раствора). Хлористый натрий добавлялся с целью повышения электропроводности раствора.

Для всех составов электролитов были определены кислотность и кинематическая вязкость. Эти параметры электролитов оказывают существенное влияние на протекание электролитических процессов.

Известно, что плотность электролита зависит от температуры. При повышении температуры на 1 °С плотность электролита уменьшается, а при понижении температуры на 1 °С, наоборот, увеличивается на 0,0007 г/см³. Поэтому при измерении плотности электролита следует учитывать его температуру и в необходимых случаях вносить поправку к показаниям ареометра.

Условия, при которых проводились измерения кинематической вязкости электролитов: температура 23,9°С замеры вязкости осуществлялись в стакане объёмом 50мл, со шпинделем «LV-01» (61).

Некоторые данные занесены в таблицу 1. Из таблицы видно, что увеличение концентрации бишофита в электролите не влияет на значение кинематической вязкости, а добавление в электролит хлорида натрия приводит к возрастанию не только кинематической вязкости, но и рН электролита.

Далее используя подготовленные электролиты осуществлялось электроосаждение на сетки из нержавеющей стали.

Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме ($\eta=500-900\text{мВ}$) с применением анодов из хрома и никеля. Электролитический процесс осуществлялся при помощи потенциостата марки “ELINS Electrohemecal Instruments” модели “P — 150J”. Время электроосаждения менялось от 10 до 20 минут.

Таблица 1. Информация о составе электролита, кислотности и вязкости

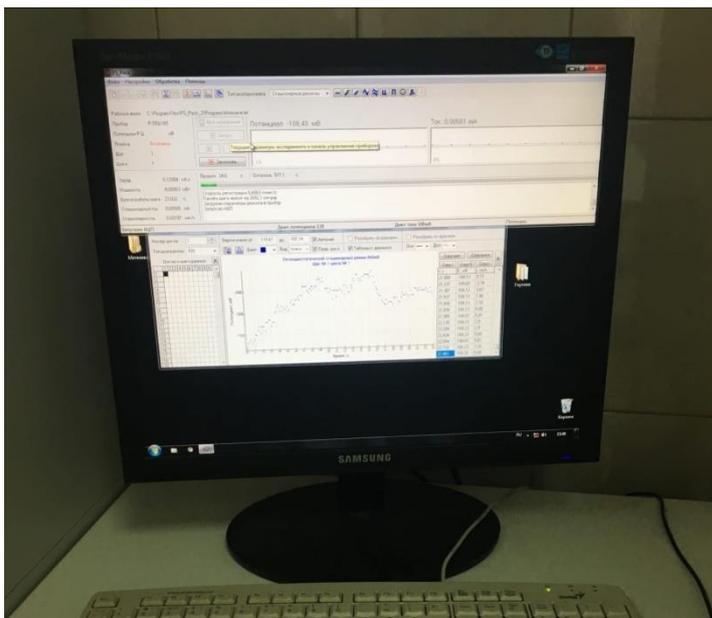
Номер электролита	Кислотность среды рН	Кинематическая вязкость μ [$\text{мм}^2 \cdot \text{с}$]	Состав электролита, г/мл
I	$3,92 \pm 0,03$	$10,68 \pm 0,17$	$50 \text{ MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
II	$4,32 \pm 0,03$	$10,80 \pm 0,17$	$75 \text{ MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
III	$4,94 \pm 0,03$	$13,83 \pm 0,17$	$50 \text{ MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ NaCl}$
IV	$5,43 \pm 0,03$	$14,97 \pm 0,17$	$75 \text{ MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2,5 \text{ NaCl}$

Сначала электроосаждение проводилось с применением хромового анода. Всего было получено 6 образцов. При неизменном перенапряжении осаждение велось из первых двух электролитов, при этом изменялось время электроосаждения и состав электролита. В таблице 2 представлены параметры осаждения образцов.

Таблица 2 – Сводные данные параметров осаждения

Маркировка образцов	η [мВ]	t, [мин]	№ электролита
M1	900	10	I
M2		15	
M3		20	
M6	900	10	II
M7		15	
M8		20	

После проведения электроосаждения, составы исходных электролитов изменились. Изменение химических характеристик электролита обуславливается тем, что при прохождении электрического тока через водный раствор солей, в раствор выделяются ионы металлов с поверхности электродов, также в процессе осаждения, протекают побочные реакции, в частности, выделение водорода [12 с 50].



а



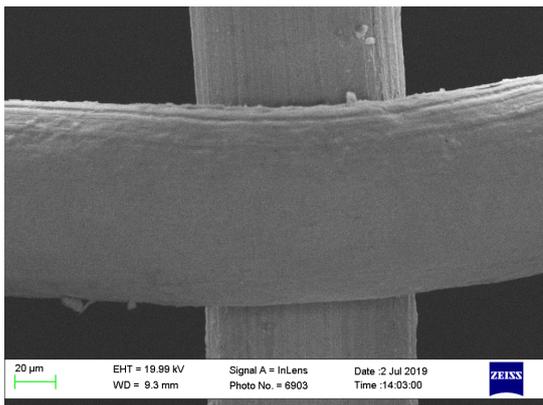
б

Рисунок 20 – График осаждения образца М9 (а); цвет электролита после осаждения с никелевым анодом (б)

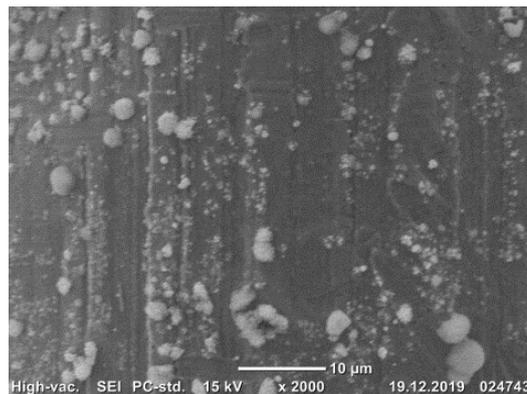
Таблица 3 – Сводные данные к осаждению

Маркировка образцов	η [мВ]	t, [мин]	№ электролита
М9	500	10	II
М10		15	
М11		20	

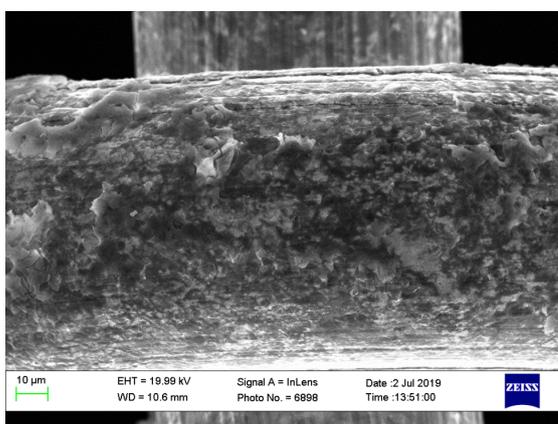
На рисунке 21 показана морфология поверхности микросетки после электроосаждения при перенапряжении 500мВ.



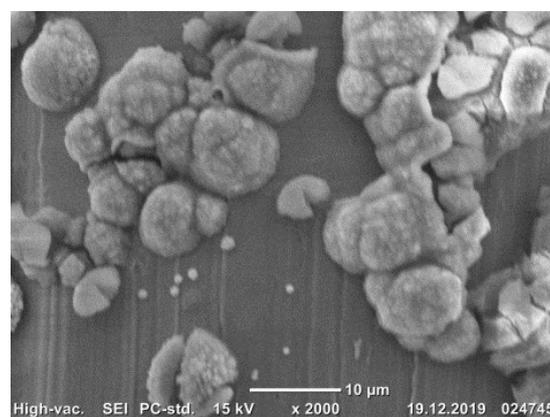
а



б



в



г

Рисунок 21 – Электронно-микроскопические снимки магниевого осадка на поверхности микросетки

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при электроосаждении в электролите 1 на поверхности катода не образуется магниевых осадков (рисунок 21 а). При электроосаждении из электролита 2 (см. таблицу 1) при перенапряжении 500мВ на поверхности микросетки можно наблюдать образование металлического магния (рисунок 21 б-г). Однако только при электроосаждении в течение 15 минут на поверхности катода можно наблюдать тонкое покрытие порядка нескольких микрон (рисунок 21 а). При увеличении времени электроосаждения начинает происходить локальный рост магниевых образований (рисунок 21 б) и при увеличении времени осаждения до 20 минут магниевые образования

достигают размеров порядка 5-10 мкм и происходит их отслоение от поверхности катода.

Как уже ранее указывалось, анализ графиков зависимости плотности тока от времени, позволяет говорить о нестабильности протекания процесса электроосаждения. В силу чего магний не стабильно одинакового осаждается на поверхности катода. Поэтому следующие экспериментальные образцы осаждались из электролитов III и IV (таблица 1). Осаждение производилось в потенциостатическом режиме с применением никелевого анода и электрода сравнения из нержавеющей стали. В таблице 4 представлены основные параметры осаждения некоторых образцов.

Таблица 4 – Сводные данные к осаждению

Маркировка	η [мВ]	t, [мин]	№ электролита
M13	500	15	IV
M14		20	
M15		25	

Микроскопические исследования образцов M13-M15 представлены на рисунке 22.

Анализ микрофотографий показал, что при времени электроосаждения 15 минут из электролита с добавлением хлорида натрия можно получить тонкое магниевое покрытие (рисунок 22 а, б). Увеличение времени электроосаждения приводит к увеличению толщины осадка и явному отслоению покрытия от основы (рисунок 22 в-е). Это говорит о том, что введение в электролит хлорида натрия в концентрации указанной в таблице 1 увеличивает осаждаемость металла, однако слабая адгезия магния с нержавеющей сталью не приводит к образованию качественного покрытия.

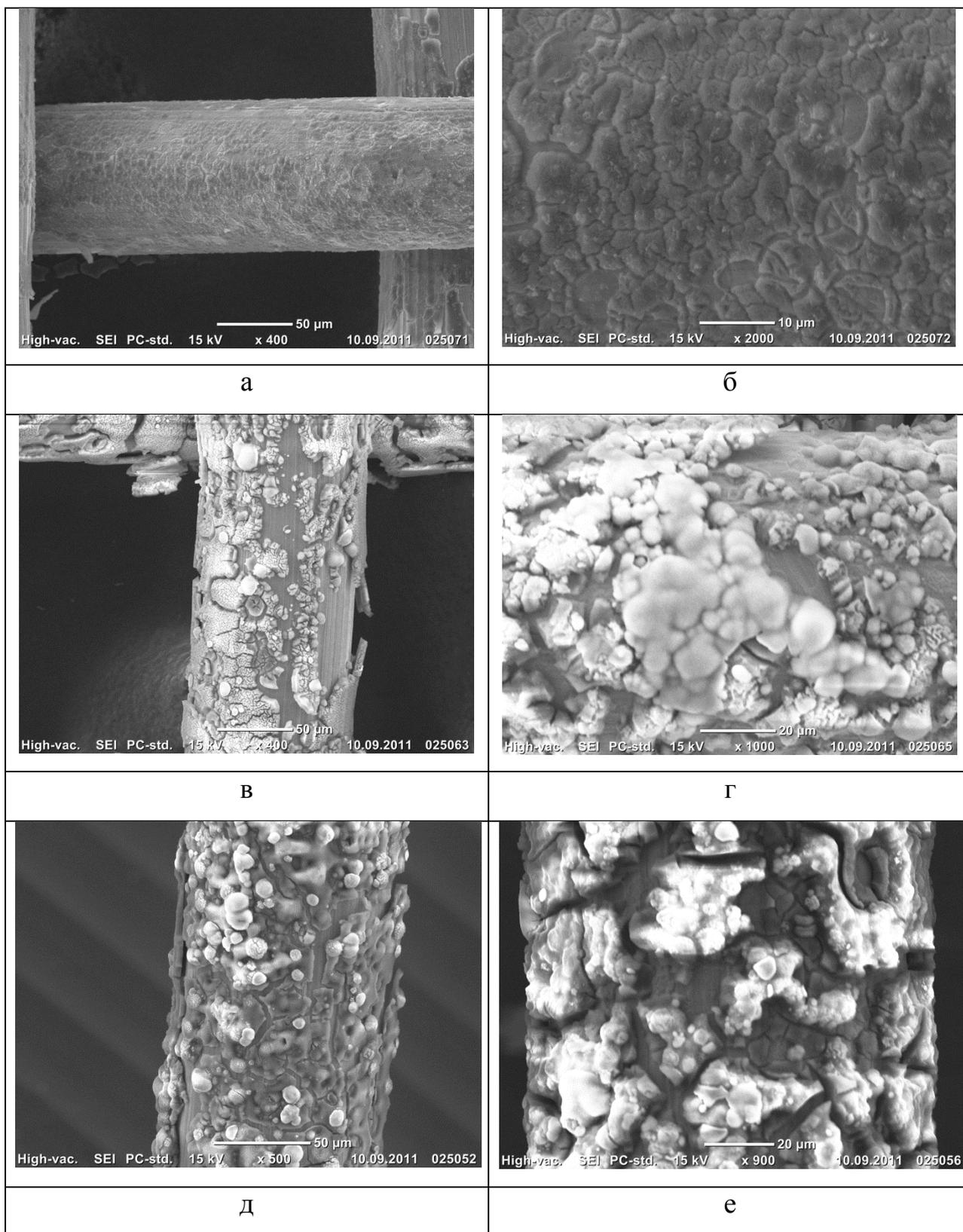


Рисунок 22 – Электронно-микроскопические снимки магниевого осадка на поверхности микросетки из IV электролита: а,б) время осаждения 15 мин; в,г) время осаждения 20 мин; д,е) время осаждения 25 мин

Выводы по разделу

Подведем следующие выводы:

- задачи, поставленные в техническом задании выполнены
- проведенные эксперименты показали, что для получения на поверхности микросетки магниевых образований с использованием электролита на основе бишофита, необходимо брать концентрацию на пределе растворимости.
- результаты исследований выявили факт слабой адгезии магниевого осадка с нержавеющей сталью марки 12Х18Н10.

Заключение

В результате проведенных исследований по теме выпускной квалификационной работы был проведен анализ научной литературы и патентов, изучены методики измерения вязкости и кислотности электролитов, изучена и освоена методика нанесения электролитических покрытий, подобраны составы электролитов для электроосаждения магния и отработаны некоторые режимы получения магниевых покрытий из подобранных составов электролитов.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при электроосаждении в электролитах 1 и 3 на поверхности катода не образуется магниевых осадков. Магний осаждается из электролитов 2 и 4, однако интенсивнее осаждение идет из электролита с добавлением хлорида натрия.

Проведенные эксперименты показали, что для получения на поверхности микросетки магниевых образований с использованием электролита на основе бишофита, необходимо брать концентрацию на пределе растворимости.

Результаты исследований выявили факт слабой адгезии магниевых осадков с нержавеющей сталью марки 12Х18Н10.

Таким образом, по результатам работы над темой ВКР можно сформулировать рекомендации для дальнейших исследований:

1. Проводить электроосаждение из электролита на основе бишофита с концентрацией на пределе растворимости и добавлением хлорида натрия.
2. В качестве подложки не целесообразно использовать нержавеющую сталь из-за слабой адгезией с магнием.
3. Для улучшения структуры покрытия электроосаждение осуществлять при меньших перенапряжениях с увеличением времени осаждения.

Список используемых источников

1. Белогурова О. А., Гришин Н. Н., Саварина М. А. Жаростойкие бетоны на основе негидратированных магнезиальносиликатных пород. Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 8.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии, Государственное Издательство геологической литературы, Москва, 1951, 542 с.
3. Крешкон А.П. «Основы аналитической химии» Книга вторая Издательство «Химия», М., 1965 г. [Электронный ресурс]; Режим доступа:
<https://chem21.info/page/169108253026080139130251044187186144148008215190>.
4. Металлургия магнезия и других легких металлов [Текст] : научное издание / М. А. Эйдензон. - Москва : Metallurgy, 1964. - 16 с Дата последнего посещения: 12.03.20 [МЕТАЛЛУРГИЯ-МАГНИЙ-И-ДРУГИХ-ЛЕГКИХ-МЕТАЛЛОВ-МОСКВА-1964.pdf](#)
5. Пальгова А. Ю. Обзор мировых запасов магнезиального сырья // Молодой ученый. — 2015. — №3. — С. 193-196. — URL <https://moluch.ru/archive/83/15216/> (дата обращения: 12.03.2020).
6. Статья ООО "НПП Электрохимия"[Электронный ресурс] Режим доступа: https://zctc.ru/sections/magnesium_protection Дата последнего посещения: 19.03.20
7. Щипцов В. В. и др. Высокомагнезиальные промышленные минералы и горные породы Карелии в потенциальном производстве огнеупоров и керамических материалов различного назначения //Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №. 4-5. – С. 46.
8. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://helpiks.org/4-58406.html> Дата последнего посещения: 19.03.20.

9. [Электронный ресурс] //Гальванические ванны: [сайт]. – Б. м., 2015.
– [URL:http://lkmprom.ru/clauses/tekhnologiya/galvanicheske-vanny-kak-ustroeny-galvanicheskie-va/](http://lkmprom.ru/clauses/tekhnologiya/galvanicheske-vanny-kak-ustroeny-galvanicheskie-va/)
10. Alan Plante, Donald Peck, David Von Barga MINERAL IDENTIFICATION KEY II [Электронный ресурс] //http://www.minsocam.org/MSA/collectors_corner/id/mineral_id_key
11. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons; New York, NY, USA: 2001. Electrochemical Instrumentation; p. 632
12. Martin Chaplin [Электронный ресурс] // water structures and science [сайт]. – 2020. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/electrolysis.html>
13. Stanley Faber Dynamic Model Investigation of a Landing-gear Configuration Consisting of a Single Main Skid and a Nose Wheel NASA technical note (Том 213) National Aeronautics and Space Administration, 1960
14. Zanello P. Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications. Royal Society of Chemistry; London, UK: 2003. Voltammetric Techniques; p. 49