

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

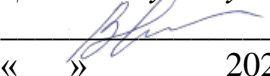
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені В.Н. Каразіна

Кафедра прикладної хімії

УДК 66.06

До захисту допускаю

 Завідувач кафедри
«___» _____ 2023 р. д.х.н., проф. В. А. Чебанов

**АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ ЛАТУНУВАННЯ
В ЦІАНІДНИХ РОЗЧИНАХ**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

ГАВРИЛОВА АНДРІЯ

ВОЛОДИМИРОВИЧА

Науковий керівник,
старший викладач



П. В. Єфімов

ХАРКІВ 2023

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить 50 сторінок, 2 розділи, 12 рисунків, 3 таблиці, 22 літературних джерела та додаток.

Об'єктом дослідження є аналіз параметрів латунування в ціанідних розчинах.

Метою дослідження є вивчення впливу параметрів ціаністого електроліту на властивості електроосажденої латуні і залежності якості отриманої латуні від рівня рН електроліту.

Метод дослідження – електроліз досліджуваних електролітів у комірці Хулла зі зміною та контролем рН, титриметричний, фотометричний аналіз електролітів та отриманих сплавів.

Надалі ця робота може бути розвинена за напрямом збільшення спектра досліджуваних електролітів та їх варіацій, вивчення характеристик одержуваних покриттів для потенційного застосування у нових технологічних галузях.

Результати цієї роботи можуть бути використані при розробці, виготовленні та коригуванні ванн ціаністого латунування, а також інших мідно-цинкових сплавів та комбінованих електролітичних покриттів.

Ключові слова:

ЦІАНІСТЕ ЛАТУНУВАННЯ, КОМІРКА ХУЛЛА, АНАЛІЗ ЦІАНІСТИХ ВАНН ЛАТУНУВАННЯ, КОНТРОЛЬ І КОРЕГУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЦІАНІСТОГО ЛАТУНУВАННЯ, ЗАЛЕЖНІСТЬ СКЛАДУ ПОКРИТТЯ ВІД КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА, КОЛІР ПОКРИТТЯ, ГАЛЬВАНІЧНЕ ПОКРИТТЯ, ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ СПЛАВИ.

ABSTRACT

The qualification work contains 50 pages, 2 section, 12 figures, 3 tables, 22 literary sources and attachment.

The object of the study is the analysis of brassing parameters in cyanide solutions.

The purpose of the study is to study the influence of the parameters of the cyanide electrolyte on the properties of electrodeposited brass and the dependence of the quality of the obtained brass on the pH level of the electrolyte.

The research method is electrolysis of the studied electrolytes in a Hull cell with pH change and control, titrimetric, photometric analysis of electrolytes and the obtained alloys.

In the future, this work can be developed in the direction of increasing the spectrum of studied electrolytes and their variations, studying the characteristics of the resulting coatings for potential application in new technological fields.

The results of this work can be used in the development, manufacture and adjustment of cyanide brazing baths, as well as other copper-zinc alloys and combined electrolytic coatings.

Keywords:

CYANIDE BRASS PLATING, HULL CELL, ANALYSIS OF CYANIDE BRASS PLATING BATHS, CONTROL AND CORRECTION OF CYANIDE BRASS PLATING ELECTROLYTES, DEPENDENCE OF COATING COMPOSITION ON ENVIRONMENTAL ACIDITY, COATING COLOR, GALVANIC COATING, ELECTROLYTE.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Загальні відомості	7
1.2 Теоретичні аспекти процесу електроосадження.....	8
1.3 Електродні процеси при осадженні мідно-цинкових сплавів із ціаністих електролітів.....	8
1.4 Склади електролітів та режими електролізу	13
1.4.1 Роль основних компонентів електроліту	13
1.4.2 Вплив добавок в електроліт на якість осадів та роботу ванни латунування 14	
1.4.3 Вплив рН електроліту	15
1.4.4 Щільність струму та температура електроліту.....	15
1.5 Склад, режими, приготування та коригування електролітів	18
1.6 Дефекти латунних покриттів з ціаністих електролітів та способи боротьби з ними.....	20
1.7 Технологія процесу латунування	21
1.7.1 Підготовка гальванічних ванн.....	21
1.7.2 Підготовка поверхні виробів перед покриттям	21
1.8 Комірка Хулла	23
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	27
2.1 Приготування електроліту	27
2.2 Аналіз електроліту	27
2.2.1 Аналіз вмісту вільного ціаністого натрію в електроліті.....	29
2.2.2 Аналіз вмісту міді в електроліті.....	30
2.2.3 Аналіз вмісту цинку в електроліті	31

	5
2.2.4 Аналіз вмісту карбонату натрію.....	32
2.3 Аналіз отриманих електролітів.....	32
2.3.1 Методика визначення вмісту цинку	32
2.3.2 Методика визначення вмісту вільного ціаністого натрію	34
2.3.3 Методика визначення вмісту міді	35
2.3.4 Методика визначення вмісту карбонату натрію.....	35
2.3.5 Визначення інших показників електроліту.....	36
2.4 Робота з електролітами латунування в комірці Хулла	36
2.4.1 Випробування в комірці Хулла	39
2.5 Обробка отриманих даних	39
ВИСНОВКИ.....	45
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	46
ДОДАТКИ.....	48

ВСТУП

Латунні гальванічні сплави є одним з найважливіших та універсальних видів електроосаджених покриттів. Вони дозволяють отримувати як декоративні самостійні, так і підшарові покриття на основі міді. Дані електроосаджені сплави можна застосовувати перед сірчаноокислим мідненням, нікелюванням, ціаністим срібленням і золотінням різних виробів зі сплавів на основі цинку, заліза, свинцю, алюмінію тощо. Також латунний підшар активно використовується при гумуванні сталі для якісного зчеплення шарів.

Головна універсальна особливість латунних гальванопокриттів полягає в тому, що їх склад і характеристики поверхні можуть бути варійовані в широких межах, що дозволяє отримувати в одній електролітичній ванні великий спектр різних за шорсткістю, твердістю, пористістю, відтінком кольору і товщиною осади. Цього можна досягти змінюючи параметри електролізу, співвідношення компонентів і, що досліджено в даній роботі, для двох конкретних випадків, показник рН розчину електроліту.

У більшості літературних джерел вказані різноманітні дані щодо складів ціаністих електролітів латунування, які є найстабільнішими та надійнішими серед усіх можливих варіантів електрохімічного осадження даного сплаву. Однак головним чином автори торкаються питання впливу щільностей струму, температури, концентрації вільного ціаніду і металів в електроліті, практично не торкаючись питання впливу рН на вигляд і властивості даного гальваносплаву, причому відомості про оптимальний показник кислотності розчину у різних авторів можуть відрізнятись.

Саме з метою дослідити та зрозуміти більш досконало вплив рН на вигляд, склад та властивості латунних покриттів, була проведена дана робота.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні відомості

Латунь – це мідний сплав з цинком, який має важливі застосування в багатьох галузях промисловості, включаючи виробництво електротехнічних деталей. Електроосадження латуні – це процес, при якому іони міді й цинку з розчину електроліту відкладаються на поверхні електрода за допомогою електричного струму.

Покриття Cu – Zn одними з перших почали застосовувати як гальванічні сплави. Латунні покриття були отримані Б.С. Якобі ще в 1841 і досить широко використовувалися як підшар під нікель або дорогоцінні метали [1].

Дослідженням ціаністих електролітів проводилися різними науковцями. Серед них можна виділити таких дослідників: Н.А. Некрасова, Л.А. Жукова, Л.В. Ревутська – українські науковці, які досліджували міцність та твердість електроосаджених латуней, та Н. Sasabe, Т. Oishi, Y. Higashi, К. Ishikawa – японські науковці, які досліджували латуні з високим вмістом міді [3].

З усіх гальванічних сплавів міді, найбільшого поширення набули сплави з цинком – латуні. Їх застосовують для декоративного оздоблення заліза, сталі, цинку, алюмінію, як роздільний підшар при нікелюванні, для покриття металевих поверхонь, збільшення адгезії заліза і сталі до гум; для цього використовують латуні, що містять 67 – 74% Cu [15].

В даний час одержують кілька типів мідно-цинкових сплавів, найбільш поширені жовта латунь (50 – 80 % Cu), томпак (88 – 91 % Cu) та біла латунь (5 – 20 % Cu). Найбільшого поширення знайшла жовта латунь, як декоративне покриття і, особливо тому, що вона необхідна як підшар перед гумуванням сталевих деталей [10].

У легких корозійних умовах застосовують покриття так званої білої латуні, що містить 20 – 30 % Cu і використовуваної для обробки іграшок, картинних рам, внутрішнього обладнання транспортних засобів [16].

Колір гальванічних покриттів здебільшого не збігається з кольором литої латуні того ж складу. Покриття, що містять менше 50% Cu, мають металево-білий колір; тільки при вмісті понад 60 % Cu вони інтенсивно забарвлюються. Початкове світло-жовте забарвлення з підвищенням вмісту міді стає бронзовим, а коли вміст міді

становить ~95 %, воно набуває мідно-червоного кольору. Склад та властивості латунних покриттів значною мірою залежать від складу електроліту та режиму осадження.

В даний час застосовують в основному ціаністі електроліти. Такі комплексоутворювачі як пірофосфати, тартрати, оксалати тощо не знайшли широкого застосування в практиці отримання даних електролітичних сплавів [1].

1.2 Теоретичні аспекти процесу електроосадження

Найбільш ефективними для осадження мідноцинкових покриттів є промислові ціаністі електроліти. Ціаністі ванни відрізняються високою розсіювальною здатністю, повністю виключають можливість контактного виділення металів при покритті сталевих виробів [4].

Вимірювання потенціалів мідноцинкових сплавів, осаджених електролітично, показало, що ці сплави за електрохімічними властивостями відрізняються від сплавів, отриманих кристалізацією з розплавленого стану. Склад електроліту істотно впливає на структуру та властивості осадів [3].

За даними рентгеноструктурного аналізу, у мідноцинкових сплавах, осаджених з ціаністого електроліту, межі існування різних фаз не збігаються з межами відповідних фаз у рівноважному стані [5].

Товщина латунних покриттів, що застосовуються під час опресування виробів гумою, становить 3–5 мкм. У разі використання даних покриттів як підшар при багатошаровому захисному покритті їх товщина досягає 10–15 мкм [1].

До недоліків ціаністих електролітів слід віднести їхню велику токсичність. Крім того, осадження з ціаністих розчинів зазвичай проводиться при невеликих густинах струму, що негативно впливає на швидкість осадження сплаву [7].

1.3 Електродні процеси при осадженні мідно-цинкових сплавів із ціаністих електролітів

Потенціал осадження, тобто потенціал, при якому відбувається осадження даного металу, визначається двома основними величинами, стандартним електродним

потенціалом E , який є характеристикою даного металу та активністю його іонів в електроліті, яка пропорційна іонній концентрації, якщо остання має помірне значення. Щоб два метали співосаджувалися і, таким чином, утворювався сплав, вони обидва мають бути присутні в електроліті, а потенціали їхнього індивідуального осадження повинні бути близькі. Для двох металів, стандартні електродні потенціали яких відрізняються один від одного, єдиним способом досягнення цих потенціалів осадження є регулювання величини активності, тобто зміна відповідних концентрацій. Детальні розрахунки показують, що концентрацію іонів міді можна привести у відповідність до концентрації іонів цинку у певних розчинах і, таким чином, їх можна використовувати для покриття сплавом Zn-Cu [3].

В розчині, що містить прості солі цинку та міді, наприклад сульфати або хлориди, де значення концентрації іонів, а отже, і активності близькі, осадження сплаву практично неможливе. Це пов'язано з великою різницею між стандартними електродними потенціалами E^0 для міді ($-0,345$ при 25°C) та цинку ($-0,762$ при 25°C).

Однак у мідно-цинковому розчині комплексних ціаністих солей концентрація іонів міді може бути знижена до 10^{-18} моль/л, а відношення концентрацій іонів цинку до іонів міді досить великим, що дозволяє компенсувати різницю у їх стандартних електродних потенціалах та зблизити їх [2].

Досліджено, що комплекси ціаніду міді та цинку здебільшого мають вигляд $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ та $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ і їх константи дисоціації добре відомі. Розрахунки з цих значень показують, що їй відповідні електродні потенціали осадження можна наблизити.

Інакше кажучи, співосадження двох або більше металів можливе за умов наближення їх електродних потенціалів і поляризації. Необхідною умовою одночасного осадження металів є подібність та близькість катодних кривих, кривих поляризації, у координатах потенціал-щільність струму [3].

На рис. 1.1 наведено криві зміни катодного потенціалу при осадженні міді, цинку та мідно-цинкового сплаву з ціаністих розчинів [8].

Катодна поляризація

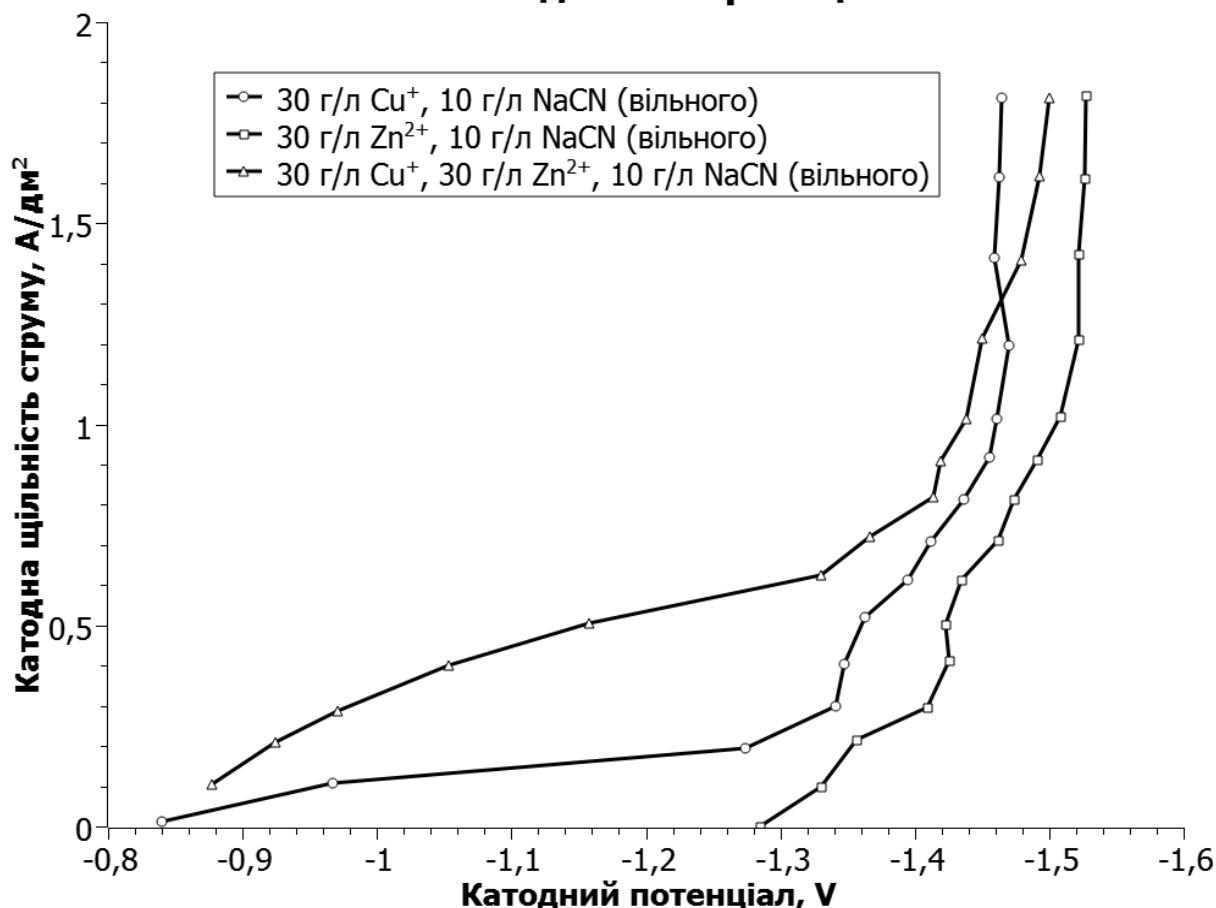


Рисунок 1.1 Катодна поляризація при осадженні міді, цинку та їх сплавів

ціаністого електроліту: 1 – 30 г/л Cu , 10 г/л NaCN (вільного); 2 – 30 г/л Zn , 10 г/л NaCN (вільного); 3 – 30 г/л Cu , 30 г/л Zn , 10 г/л NaCN (вільного)

Хід кривих показує, що найбільше зміщення потенціалів відбувається за щільності струму 0,3 – 0,4 А/дм². При меншій щільності струму, внаслідок збільшення різниці потенціалів, спільне виділення металів не можливе. При високій щільності струму починається виділення водню, що погіршує якість осаду [5].

Введення аміаку в ціаністий електроліт для латунування починає помітно впливати на поляризацію електродів тільки при концентрації понад 2 г/л. При цьому потенціали виділення міді та цинку зрушуються у бік електронегативних значень. Цей зсув більш різко виражений для міді, що призводить до зменшення різниці потенціалів. Ця обставина пояснює сприятливий вплив аміаку на процес латунування [6].

Було з'ясовано, що їдкий натр майже не впливає на катодний процес:

Поляризаційні криві завжди розташовувалися близько друг від друга і мають однакову форму. Іншу картину дає зміна концентрації цинку (рис. 1.2) [7].

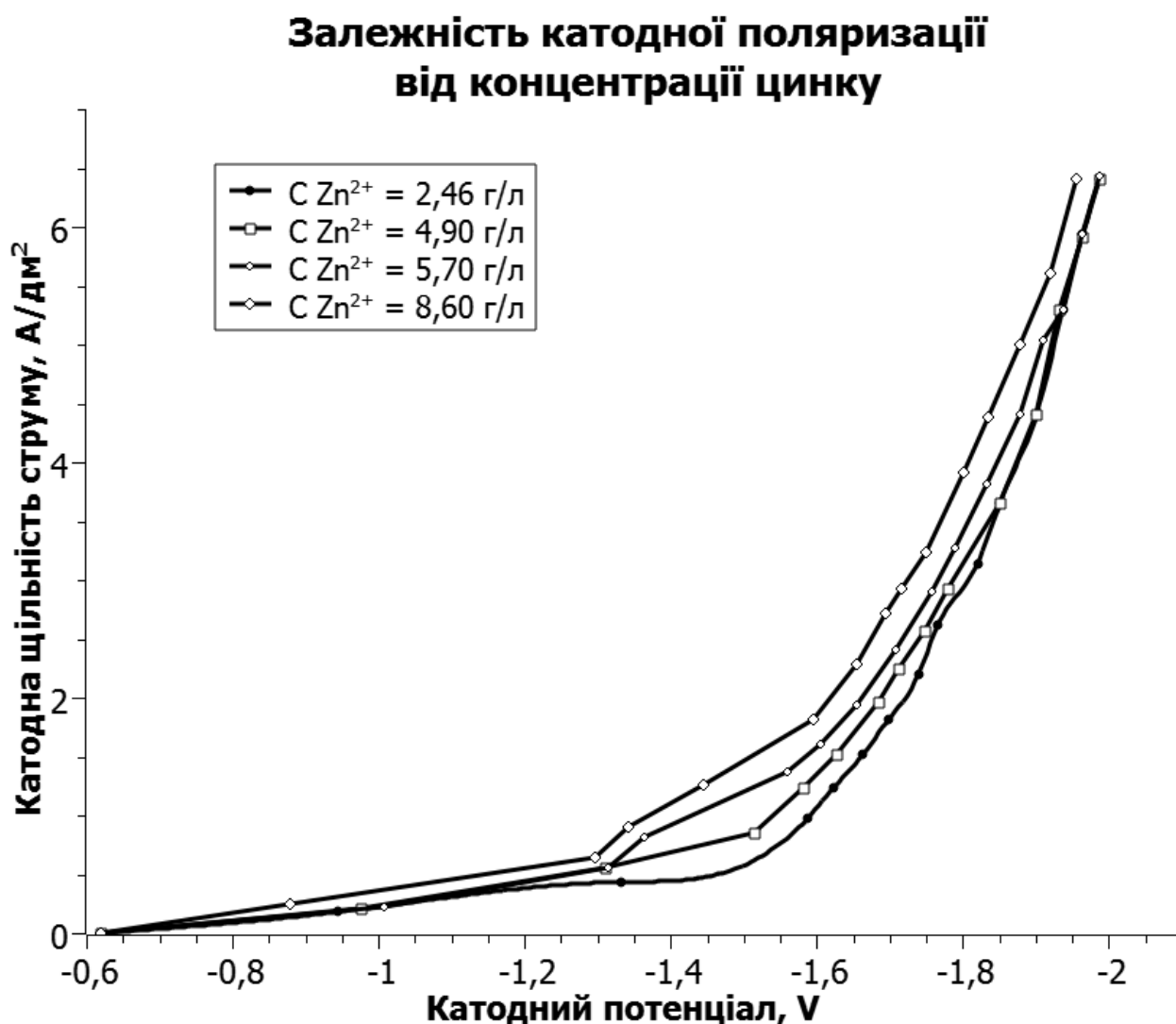


Рисунок 1.2 Катодна поляризація при осадженні мідно-цинкового сплаву

Для розчинів, що містять 2,46 г/л і 4,9 г/л цинку, спостерігається більш крутий підйом потенціалу при щільності струму понад 1 А/дм^2 , що пов'язано з початком розряду іонів водню. Вихід по струму при цьому починає помітно знижуватися.

Дещо інший характер мають криві поляризації в електроліті, що містить 5,7 г/л та 8,6 г/л Zn . При щільності струму близько 1 А/дм^2 на кривих є перегин, що свідчить про зміну катодного процесу. Можна припустити, що за цих умов в осадах поряд з α -фазою з'являється β -фаза, багатша на цинк. На це вказує також падіння вмісту міді у покритті [9].

Важливим фактором є вивчення анодного процесу, від якого значною мірою

залежить стабільність складу електроліту, а отже, і покриття. В електроліті без добавки сегнетової солі на томпаковому аноді утворюється темна, пухка плівка, що погано проводить струм. При високих щільності струму плівка стає щільною і не розчиняється в електроліті. Вихід за струмом знижується майже до нуля, що свідчить про повну пасивацію анода. Введення сегнетової солі підвищує гранично допустиму анодну щільність струму, при якій немає пасивування анодів. Аналогічну депасивуючу дію мають ціаністий калій і їдкий натр. Без пасивної плівки на поверхні анода помітний крупнокристалічний малюнок. Всі ці процеси відображено на поляризаційних кривих (рис. 1.3) [11].

Вплив концентрації сегнетової солі на хід кривих анодного потенціалу

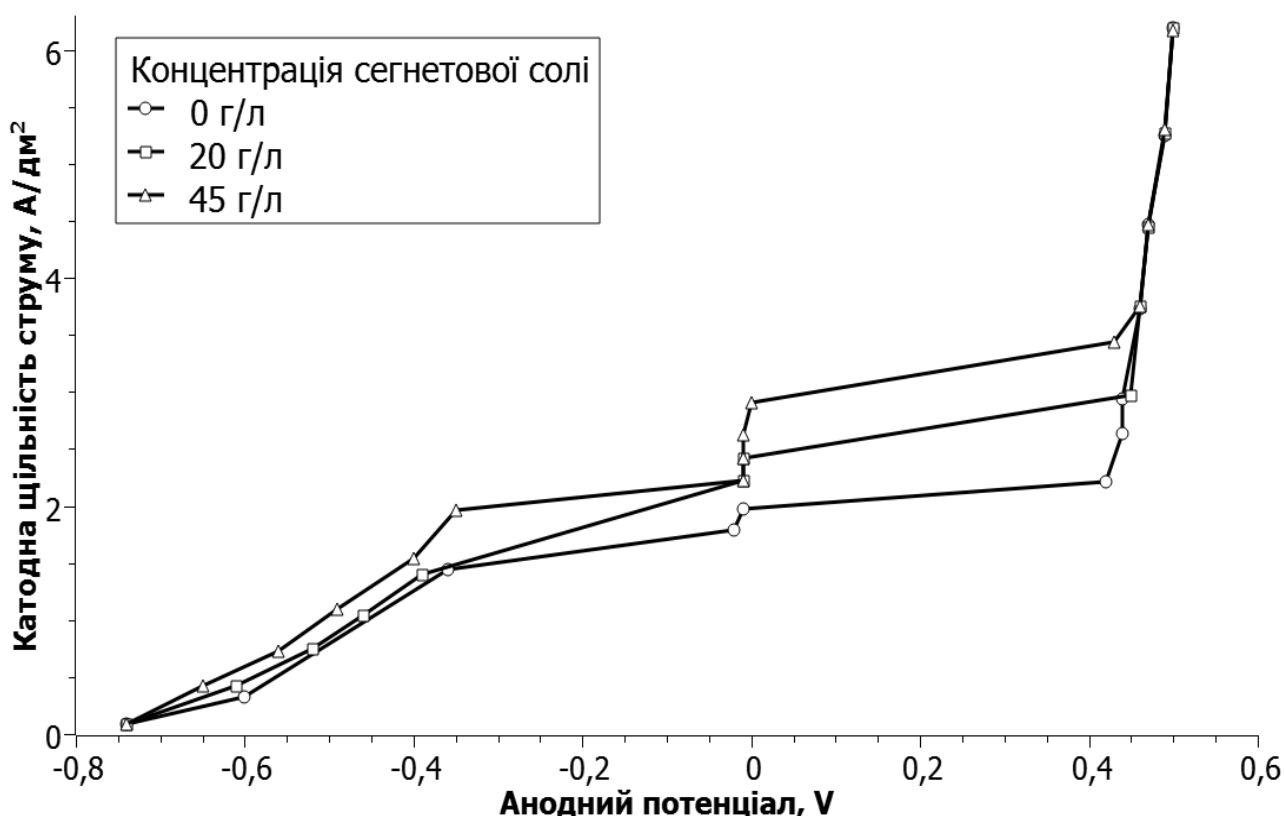


Рисунок 1.3 Вплив концентрації в електроліті сегнетової солі на перебіг кривих анодного потенціалу томпаку

Перший підйом кривої характеризує процес анодного розчинення, другий – анодне окиснення одновалентної міді, третій – відбиває процес окиснення міді та ціанідів.

Поляризаційні криві, отримані для електролітів з різною концентрацією

ціаністого натрію та їдкого натру, мають ділянку граничного струму, що відповідає майже повній пасивації анода. Збільшення концентрації ціаністого натрію та їдкого натру призводить до підвищення граничної щільності струму. При малій концентрації їдкого натру (12 г/л), після досягнення пасивного стану анода, подальше підвищення щільності струму призводить до швидкого зростання потенціалу та падіння сили струму до нуля. На аноді утворюється біла сольова плівка, яка не проводить струм. При більш високих концентраціях лугу на аноді утворюється плівка темно-коричневого кольору, яка проводить струм і після вимкнення струму поступово розчиняється в електроліті [3].

1.4 Склади електролітів та режими електролізу

Ціаністі солі міді, цинку та вільний ціанід – основні компоненти електроліту для осадження мідноцинкових сплавів. Крім них, запропоновано вводити в розчин добавки: їдкий натр, сірчаноокислий натрій, сірчистоокислий натрій, аміак, сегнетову сіль, вуглекислий натрій, хлористий амоній, що впливають не тільки на склад та зовнішній вигляд осадів, але і на роботу ванни.

1.4.1 Роль основних компонентів електроліту

Зміна співвідношення концентрації міді та цинку в електроліті для латунування незначно впливає на склад покриття. При зміні співвідношення металів у розчині удвічі вміст міді у металі змінюється на 2,6%. Зміна співвідношення в 64 рази призводить до зміни вмісту міді у металі на 28,8%. Зміна складу покриття в залежності від концентрації металів у розчині менш помітна при великій концентрації міді та цинку у ванні [10].

На склад осаду значною мірою впливає концентрація у ванні вільного ціаніду. Збільшення її супроводжується зниженням вмісту міді в покритті та різким падінням виходу металів по струму через виділення водню. На анодний процес збільшення концентрації ціаніду має протилежну дію – вихід струму підвищується [15] (додаток А).

1.4.2 Вплив добавок в електроліт на якість осадів та роботу ванни латування

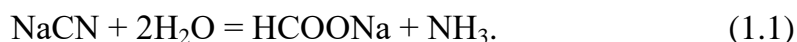
Присутність в електроліті до 150 г/л сірчаноокислого натрію, до 100 г/л вуглекислого натрію та до 20 г/л сірчаноокислого натрію не впливає на якість покриттів. Добавка сірчаноокислого натрію, який є відновником, зменшує витрату ціаніду під час роботи ванни та сприяє депасивації анодів [17].

Введення в електроліт до 0,1 г/л миш'яковистого ангідриду або миш'яковистоокислого натрію сприяє отриманню при низьких щільності струму блискучих осадів. При збільшенні концентрації цієї добавки виходять крихкі покриття. Введення в електроліт сегнетової солі не впливає на склад покриття, але покращує його якість. Підвищується гладкість та рівномірність осадів, що особливо важливо при отриманні осадів значної товщини. Сегнетова сіль має депасивну дію на латунні аноди; це сприяє стабільній роботі ванни та дозволяє вести електроліз при підвищеній щільності струму [19].

Також іноді в електроліт додається сульфід натрію для зв'язування у нерозчинну форму важких металів, що надходять як домішки з матеріалу анодів [3].

Крім зазначених добавок, що отримали промислове застосування, пропонуються спеціальні добавки для отримання блискучих покриттів. До них відносяться селенистоокислий натрій у концентрації 1 – 15 г/л та амінокислоти у концентрації 0,01 – 0,1 г/л [12], продукт реакції ациклічного оксиальдегіду та аміну, що містить первинну та вторинну аміногрупи, суміш низькомолекулярних спиртів з ненасиченими циклогексаналкоголями та ін. [18].

Особливу роль відіграє добавка аміаку в ціаністий електроліт. У ванні латування аміак може з'явитися і в результаті гідролізу ціаніду за реакцією (1.1):



Кількість аміаку, що утворюється, незначна і не робить істотного впливу на процес латування. Дослідження показали, що введення в електроліт 0,2 – 0,5 г/л аміаку у вигляді 28% розчину призводить до отримання блискучих осадів жовтого кольору. Введення 0,5 – 2,3 г/л аміаку дає жовтий колір осадів за низької щільності струму та рожевий – за високої [14].

Аміак не тільки змінює зовнішній вигляд покриттів, але сприяє збереженню постійного складу покриття при зміні щільності струму та співвідношення

концентрації металів у розчині.

Сприятливий вплив аміаку на процес латунування може бути пов'язаний з утворенням мідно-аміачного комплексу, більш міцного, ніж ціаністий. Як зазначено вище, це призводить до зближення потенціалів виділення міді та цинку, що полегшує утворення металу.

1.4.3 Вплив рН електроліту

Практика роботи ціаністих ванн латунування показує, що склад та зовнішній вигляд осадів залежать від загальної лужності електроліту. При дуже великих значеннях рН вміст цинку у покритті збільшується. У таких розчинах цинк знаходиться не тільки у вигляді ціаністого комплексу, а й у вигляді цинкату, що полегшує виділення його на катоді. Зазвичай рН електролітів для латунування підтримують у межах 10,3 – 11,0 [20].

1.4.4 Щільність струму та температура електроліту

Дані фактори не менш впливають на склад латунних осадів, ніж електроліт, з якого вони отримані. Підвищення температури розчину на 1° призводить до підвищення вмісту міді в покритті приблизно на 1%. З підвищенням катодної щільності струму вміст міді в покритті і вихід струму знижуються.

Порівнюючи вплив умов електролізу на склад латунних покриттів, можна відзначити, що підвищення концентрації в розчині вільного ціаніду, солей міді та аміаку, зниження рН, підвищення температури розчину та зниження катодної щільності струму призводять до підвищення вмісту міді в осаді [21].

В інтервалі щільності струму 1,5-3,0 А/дм² зниження концентрації вільного ціаніду мало впливає на склад осадів. При нижчих щільності струму склад осадів значно змінюється у бік зменшення вмісту міді (рис. 1.4) [8].

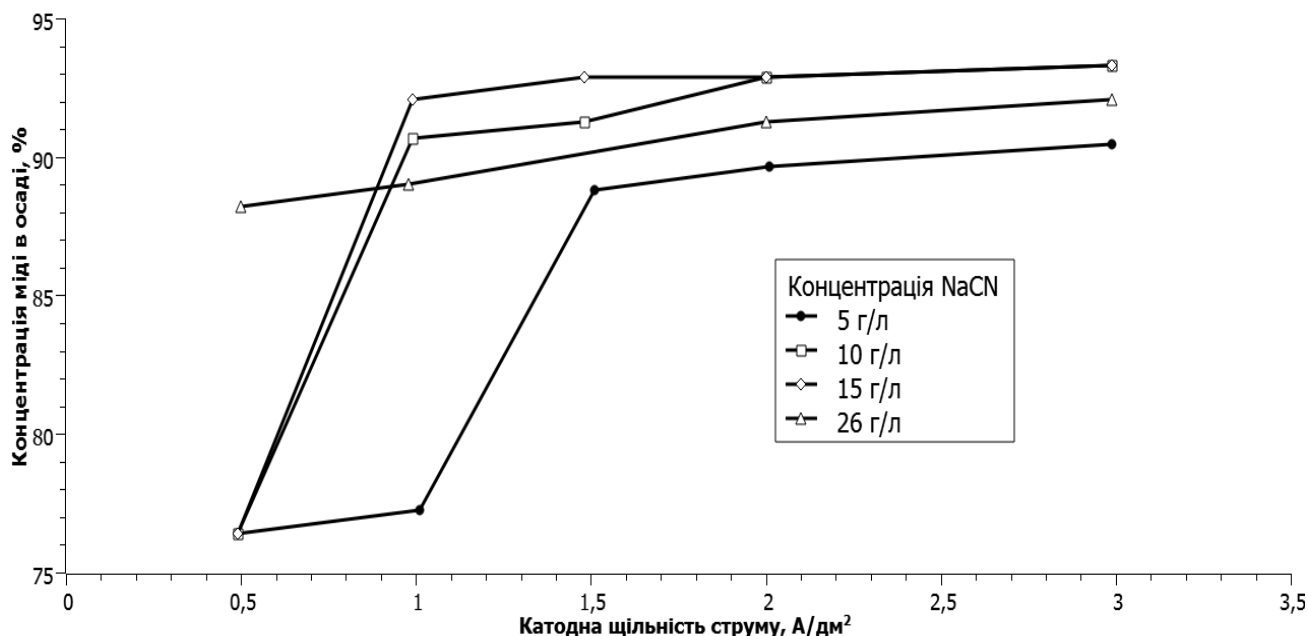


Рисунок 1.4 Вплив щільності струму на склад осадів при різному вмісті у електроліті ціаніду

Одночасно змінюється якість покриттів. Осади, що містять 88 – 91% Cu 12 – 9% Zn (томпак) виходять матові, жовто-рожеві та еластичні; осади, що містять до 70 – 80% Cu, блискучими, але крихкими.

Збільшення концентрації ціаністого калію знижує катодний вихід струму, особливо при високих щільності струму. Наприклад, при щільності струму 1 А/дм² в електроліті, що містить 5 та 26 г/л KCN, вихід струму відповідно дорівнює 95 % і 89%, а при щільності струму 3 А/дм² – у цих електролітах вихід струму становить 89,5% і 69,7% [21].

Збільшення концентрації їдкого натру призводить до зменшення вмісту міді в осаді [8]. Введення в електроліт сегнетової солі майже не впливає на склад покриття, оптимальна концентрація цієї солі визначається умовами депасивації анода.

Залежність складу осадів сплаву Cu–Zn від концентрації цинку в електроліті є кривою з досить помітним перегином при вмісті цинку 5 г/л (рис. 1.5) [8].

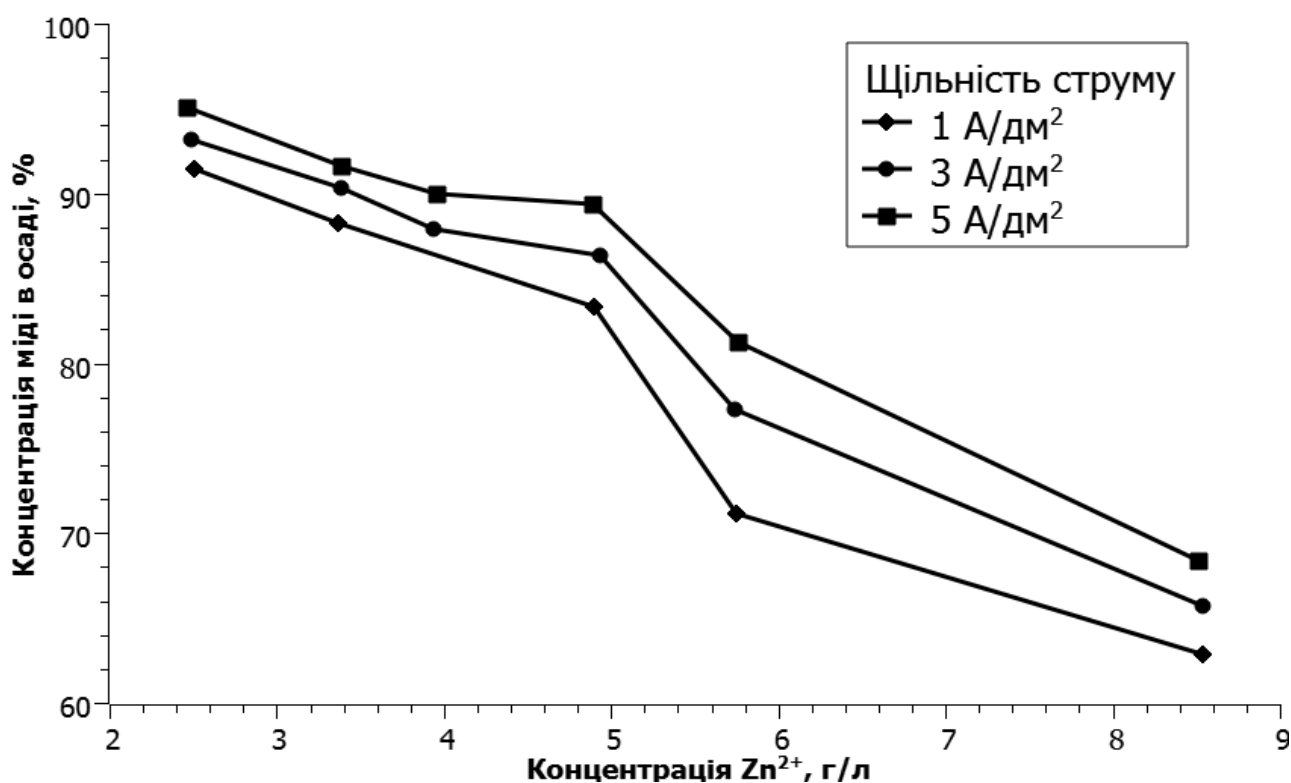


Рисунок 1.5 Вплив концентрації в електроліті цинку на склад осадів при різній щільності струму

Перша гілка кривої не більше концентрацій 2,5 – 5 г/л Zn відповідає осадам томпака. Далі настає різкий перегин та перехід на ділянку, що відповідає осадам, близьким за складом до латуні.

При концентрації в електроліті цинку понад 5 г/л осаді все більше наближаються на вигляд до латуні і набувають деякого блиску. Одночасно у них з'являється крихкість. Осади, які відповідають за своїм складом томпаку, мають матовий вигляд та еластичні.

У всіх досліджених електролітах з різною концентрацією цинку при щільності струму до 1 А/дм² утворюються осаді незадовільної якості: темні, пухкі, погано зчеплені з основним металом [3].

Зміна концентрації міді в межах 28 – 47 г/л незначно впливає на склад покриття. Збільшення густини струму призводить до підвищення вмісту міді в осаді [17].

З підвищенням температури електроліту збільшується вміст міді в осаді та катодний вихід струму [8].

Якість осадів при зниженні температури значно погіршується – вони стають шорсткими, крихкими. У додатку А наведено таблицю залежності впливу щільності струму на зовнішній вигляд та склад катодного осаду.

1.5 Склад, режими, приготування та коригування електролітів

Для отримання латунних покриттів, що містять 70% Cu і 30% Zn, що рекомендуються для підшарових, декоративних покриттів та кріплення гуми до сталі, застосовують електроліт наступного складу [2] (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 Склад електроліту латування

Компонент	Концентрація, г/л
Мідь (у перерахунку на метал)	20
Цинк (у перерахунку на метал)	5
Натрій ціаністий вільний NaCN	8 – 10
Аміак NH ₄ OH	0,25
Карбонат натрію	20
Режим роботи гальванічної ванни	
Температура електроліту	25 – 30 °C
рН	10,5 - 11,5
Катодна щільність струму	0,4 А/дм ²
Анодна щільність струму	0,2 А/дм ²

Для швидкісного латування запропоновані електроліти з добавками тіоціанатів [19] та сегнетової солі [20]. Інтенсифікація процесу латування можна досягти застосуванням струму змінної полярності при співвідношенні катодного і анодного періодів струму 10:1 (секунди чи дещисекунди) і менше [15].

При осадженні латуні як аноди застосовують пластини відпаленої латуні марки Л62 або Л68. Зазвичай поверхня анодів у 2 – 3 рази перевищує поверхню катодів.

Швидкість осадження латуні, приймаючи вихід струмом рівним 70 %, становить при щільності струму 0,1 А/дм² – 0,03 мкм/хв, а при щільності струму 1 А/дм² – 0,28 мкм/хв [1].

Електроліт для латунування готується декількома способами, три основні будуть наведені далі.

1. З солі Шевреля та гідроксиду цинку.

Сіль Шевреля ($\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) одержують, змішуючи гарячі розчини сірчаноокислої міді (60 г/л) та сірчаноокислого натрію (115 г/л). Осад, що утворився цегляного кольору, промивають кілька разів теплою водою. Гідроокис цинку утворюється при змішуванні розчинів сірчаноокислого цинку та їдкою натру. Отримані осаді солі Шевреля і гідроксиду цинку вводять у ванну із заздалегідь приготовленим розчином ціаніду натрію (300 г/л) та лугу, далі ванна розбавляється водою, до 80 % необхідного обсягу. Проводиться аналіз ванни та корекція концентрації вільного ціаніду. Сегнетова сіль та аміак додаються в останню чергу і необхідний обсяг ванни доводиться водою [7].

2. З карбонатів міді та цинку.

Для приготування 100 л електроліту, у 50 л теплої води розчиняють сірчаноокислу мідь і сірчаноокислий цинк; окремо у 50 л води розчиняють 4 кг вуглекислого натрію. Обидва розчини зливають разом, перемішуючи їх, утворюється осад вуглекислих солей міді і цинку. Після відстоювання прозорий розчин сульфату натрію обережно зливають із осаду; до осаду додають 60 л води, після чого розчиняють при перемішуванні сульфат натрію. Окремо у 40 л води розчиняють ціаністий натрій і доливають цей розчин до раніше отриманої суміші солей, які у ньому розчиняються, утворюючи ціаністі комплексні сполуки. Якщо розчин недостатньо прозорий, до нього додають ще трохи ціаністого натрію [4].

3. Електроліт швидкого приготування.

Ванну заповнюють до половини робочого об'єму водою і розчиняють у ній ціанід, луг (або вуглекислий натрій) та сульфат натрію у кількостях, що відповідають рецептурі електроліту. В окремій порції теплої води розчиняють сірчаноокислу мідь та сірчаноокислий цинк. Після охолодження другий розчин поступово вливають у ванну, що містить ціанід та інші компоненти, при інтенсивному перемішуванні. Осад, що утворюється спочатку, поступово розчиняється в ціаніді. Після його повного розчинення ванну доливають водою до необхідного рівня [6].

Електроліт латунування після його приготування вимагає тривалого опрацювання близько 10 – 12 год струмом з залізними катодами, після чого він дає

красиві світло-жовті осади латуні [21].

Зміна складу ванни латунування в процесі роботи відбувається насамперед за рахунок зв'язування ціаніду металами, що розчиняються, розкладання ціаніду і переходу його в карбонат. Концентрація міді змінюється швидше, ніж концентрація цинку.

Коригування електроліту зводиться зазвичай до додавання ціаніду і рідше – солей міді чи цинку. Підвищення рН розчину досягають додаванням у ванну розбавленого лугу, а зниження – додаванням розчину бікарбонату натрію. Регулярно додається також аміак [2].

1.6 Дефекти латунних покриттів з ціаністих електролітів та способи боротьби з ними

Порушення оптимального складу електроліту та режиму електролізу впливає на склад покриття та зовнішній вигляд осаду. Червоний колір латунного осаду свідчить про підвищення вмісту в ньому міді внаслідок малого вмісту в електроліті цинку або ціаніду або зниженої щільності катодної струму. Надлишок ціаніду або занадто висока щільність струму можуть спричинити відшаровування покриття. Підвищення температури електроліту призводить до збільшення вмісту міді в осаді [11].

Склад електроліту може змінюватись у разі порушення процесу нормального розчинення анодів.

Стабільність електроліту багато в чому пов'язана із процесом розчинення анодів. При нормальній роботі аноди покриваються легким пухким зеленим нальотом, який розчиняється в електроліті без струму. При надлишку ціаніду поверхня анода залишається блискучою, але в катоді відбувається інтенсивне газовиділення. Значна недостача ціанідів викликає пасивування анодів: на металі утворюється щільний наліт, процес розчинення порушується і може припинитися. Причиною пасивування може бути надмірно висока анодна щільність струму [12].

Шкідливими домішками є свинець, залізо та карбонат натрію. Також потрібна безперервна фільтрація і періодична декантacja електроліту для очищення від анодного шламу [13].

1.7 Технологія процесу латунування

1.7.1 Підготовка гальванічних ванн

Відповідно до рекомендацій [9], для латунування в ціаністих електролітах найкраще застосовувати аноди з пластин литої латуні товщиною 5 – 8 мм марок Л-62 або Л-68. Можна також користуватися чистою міддю та цинком у вигляді пластин. У такому випадку у ванну підвішується 60% мідних та 40% цинкових пластин. Надалі за кольором покриття регулюється кількість мідних і цинкових пластин, що підвішуються.

Поверхня анодів обов'язково повинна у 2 – 3 рази перевищувати поверхню катодів – це одне з основних правил при латунюванні.

Колір електролітичного осаду залежить від напруги та щільності струму і може виходити з переходом від світло-жовтого, золотистого до мідно-червоного [3].

Електроліти для латунування можуть працювати за різних температур.

Нагріванням або додаванням ціаністого натрію посилюють осадження міді. Охолодження та добавка вуглекислого натрію посилюють осадження цинку.

Ново зроблений латунний електроліт до початку роботи вимагає обов'язкового опрацювання та корегування.

1.7.2 Підготовка поверхні виробів перед покриттям

Вироби, що підлягають покриттю, попередньо піддаються механічній обробці. Після цього завантажуються в гальванічні барабани, колокола або на підвіски і проходять етапи хімічної обробки перед покриттям для отримання чистої поверхні виробів, що покриваються, і міцного зчеплення електролітичних осадів з поверхнею.

Основні етапи підготовки поверхні:

1) Механічна обробка – відбувається різними методами, залежно від призначення, профілю та габаритів виробу. Найбільш використовувані методи обробки: шліфування та полірування різними абразивами, сухе та вологе галтування, підводне полірування, віброабразивна обробка, анодно-абразивна обробка;

2) Знежирення – поверхні покриваних виробів необхідно попередньо очищати від масел, полірувальних паст, мастильних матеріалів і невидимих оком тонких

жирових плівок, які ізолюють ділянки поверхні від контакту з водним розчином, перешкоджаючи процесам травлення, активації (декапування) поверхні та подальшого електроосадження. Для повного видалення даних забруднень застосовуються різні види процесів знежирення матеріалу, що покривається.

Знежирення може проводитись різними способами:

a) В органічних розчинниках, які добре розчиняють жири та мінеральні олії. Наприклад, бензин, гас, бензол, тетрахлоретилен, трихлоретилен, тетрахлорметан та ін. Але даний методи є небажаними через свою високу вартість та жорсткі вимоги до охорони праці;

b) Хімічне знежирення. Зазвичай слідує за знежиренням в органічних розчинниках. Даним методом з поверхні видаляється тонка жирова плівка, що залишилася. Зазвичай до складу ванн для хімічного знежирення входять розчини калієвих або натрієвих лугів, кальцинована сода, добавки тринатрійфосфату і поверхнево активних речовин, емульгаторів та добавок, що змочують. У цьому процесі жири обмилуються та відриваються від поверхні металу. Процес рекомендовано проводити при підвищених температурах 60 – 90°C та перемішуванні;

c) Електрохімічне знежирення. Цей процес дозволяє з високою швидкістю та максимально повно видаляти жирові забруднення з металів. Склад розчинів для даного процесу такий самий, як і для хімічного знежирення, але з меншими концентраціями реагентів. Знежирення відбувається за рахунок впливу подвійного електричного шару на прилиплі олії до поверхні металу і зростання змочування металу електролітом при збільшенні катодної поляризації. Пухирці водню, що виділяються, прилипають до краплі масла і виносять її на поверхню знежирюючого розчину;

3) Промивка – проводиться після знежирення послідовно у кількох ваннах. Для цього використовується набір промивних ванн, з'єднаних між собою каскадними переливами. Перша, нижня ванна гарячої промивки, наповнена гарячою водою, близько 60 – 70 °C, ємність з верхнім переливом для видалення піни і забруднень з поверхні водного дзеркала. Наступні дві ванни наповнені проточною водою, яка стікає каскадом від останньої до першої і далі у злив. Промивні ванни дозволяють очистити вироби від залишків знежирювальних засобів перед активацією та покриттям, запобігаючи забруднення електролітів;

4) Активація – перед покриттям поверхню виробів потрібно протравити, активувати. Це необхідно для видалення оксидів металів після лиття, кування та електрохімічного та хімічного знежирення. Найтонші окисні плівки на поверхні металів що покриваються, можуть негативно вплинути на якість покриття або забруднити електроліти, розчинившись в них. Для запобігання цьому використовують спеціальні розчини для активації поверхні металів. Найбільш часто використовувані електроліти травлення-декапування – це розчини сильних кислот та їх суміші різного складу і концентрації залежно від типу поверхонь, що обробляються. Найчастіше це розчини сірчаної, соляної або азотної кислот або їх суміші та добавки солей-донорів аніонів типу хлору, фтору тощо (рис. 1.6).

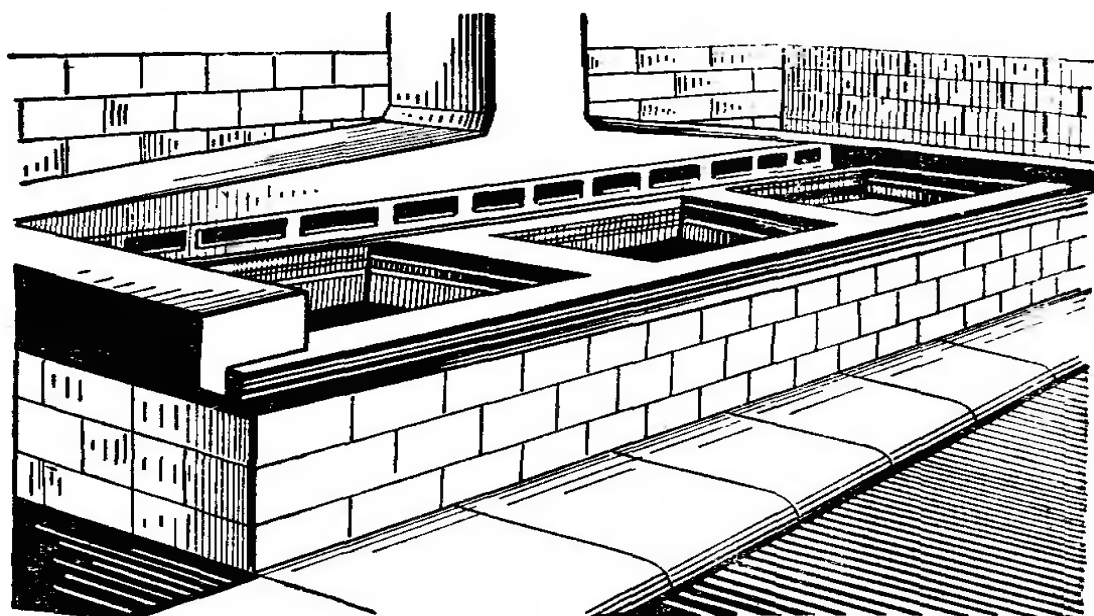


Рисунок 1.6 Травильна ванна з бортовим відсмоктувачем повітря

Далі проводиться промивання в чистій проточній воді, потім в деіонізованій воді і занурення в електролітичну ванну для покриття.

1.8 Комірка Хулла

Комірка Хулла в основному використовується для визначення дефектів покриттів у різних гальванічних ваннах. Але вона може бути застосована в набагато більших межах, ніж просто виправити дефекти в покритті. При правильному

використанні можна запобігти дефектам і спрогнозувати вид покриття навіть без застосування хімічного аналізу. Комірку можна використовувати при плановому щоденному обслуговуванні, встановленні робочих параметрів, а також при розгляді модифікацій або поліпшення процесу нанесення покриття [22].

Оскільки в комірці Хулла можна отримувати покриття, які є точним відтворенням гальванічних покриттів, отриманих при різних щільності струму в межах робочого діапазону ванни, комірка дозволяє досвідченим операторам одразу визначати кілька параметрів роботи гальванічних ванн:

- приблизний діапазон кольору та здатність покриття, до розсіювання світла;
- приблизна концентрація основних компонентів ванни, таких як метали та компоненти електроліту;
- приблизна концентрація добавок, таких як антипіттингові та блискоутворюючі;
- наявність чи відсутність домішок: важких металів, аніонів, органічних речовин;
- «покривна здатність» – найменша густина струму, при якій покривається пластина;
- розподіл металу;
- вплив коливань температури;
- вплив зміни рН.

Комірка Хулла дозволяє заощадити час та ресурси. Досліди в комірці недорогі в порівнянні з експериментами щодо нанесення покриття на реальні деталі у виробничій ванні. Можна проводити зміну складу електроліту та режимів покриття в малому обсязі з швидкою та наочною оцінкою результату у широкому діапазоні щільностей струму.

Комірки Хулла точно дублюють всі фактори, присутні в гальванічній ванні, такі як розмір, форма і час, протягом якого деталі піддаються впливу технологічного процесу. Найпростіша комірка (рис. 1.7) [22] являє собою прозору трапецієподібну камеру з люциту або плексигласу, заповнену електролітом для нанесення покриття та з електричними контактами – по суті мініатюрну гальванічну ванну.

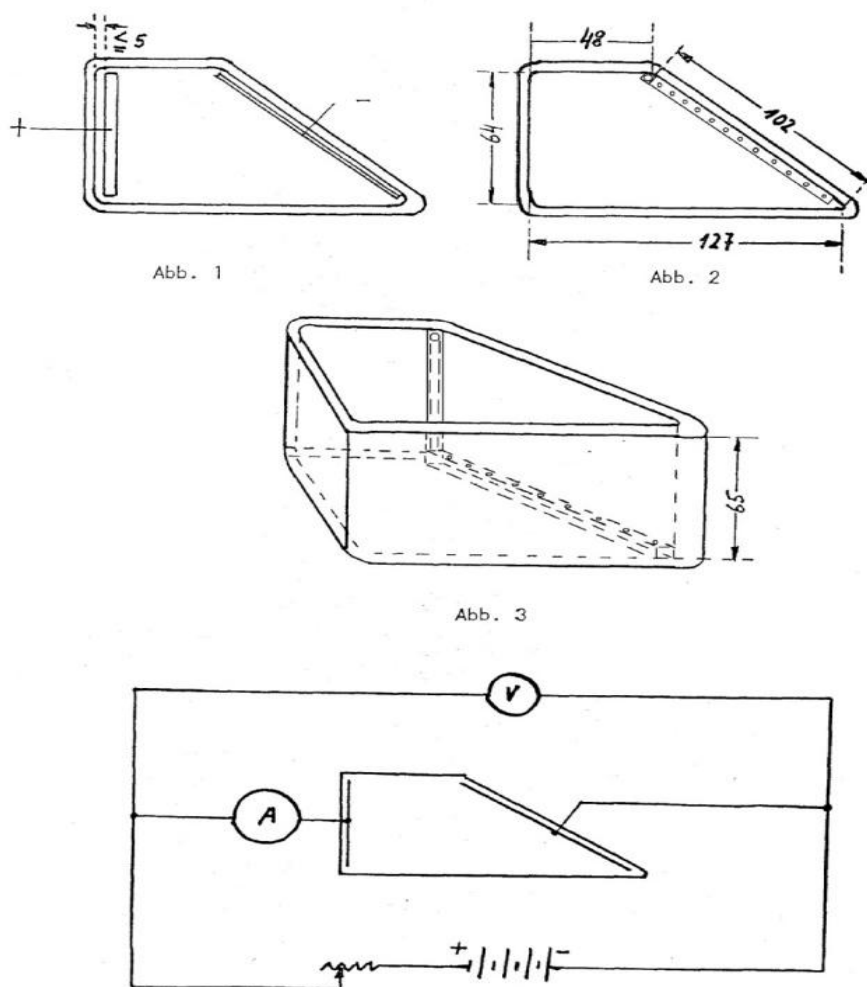


Рисунок 1.7 Схема стандартної комірки Хулла

Її конструкція дозволяє встановити катодну панель під таким кутом, щоб струм на даній ділянці поверхні електрода безпосередньо залежав від відстані до анода, збільшуючись зі зменшенням відстані. Прозорий пластик дозволяє бачити, що відбувається під час осадження металу, якщо електроліт не блокує візуальне спостереження.

На основі базової концепції комірки було розроблено безліч варіацій, модифікацій та допоміжних засобів. Наприклад, для оцінки хромової ванни люцит або плексиглас замінюється порцеляною, оскільки ці полімери руйнуються при тривалому впливі електролітів для хромування. Існує безліч інших варіацій об'єму та конфігурації комірок, деякі з них описані нижче та показані в додатку В.

Комірку Горналла було розроблено для відтворення умов нанесення покриття на друковану плату. Вона складається з двох комірок об'ємом 534 мл, зварених разом, так що повітря та тепло можуть надходити на обидва боки перфорованої пластикової

панелі.

Комірки ще більшого розміру – об'ємом до 1000 мл-можуть бути обладнані нагрівачами та мішалкою. Більший розмір дозволяє точніше оцінювати ванни.

Комірка Харінга – це комірка ємністю 1000 мл, який використовується для більш точної оцінки розподілу покриття. Ця комірка є прямокутником з борозенками, що знаходяться на різній відстані від анода.

Так само можливо безліч варіацій даного приладу, які дозволяють досліджувати практично будь-який вид гальванічних ванн та видів електролітів з варіюванням та наочною оцінкою майбутнього результату.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Приготування електроліту

Для дослідження було взято два типи електроліту латукування, дані про які є у більшості літературних джерел. Першим був класичний електроліт латукування, що застосовується в основному для кріплення гуми до сталі [22]. Другий позиціонується як електроліт для декоративних покриттів. Обидва електроліти відрізняються вмістом ціаністих солей металів міді та цинку, 3:2 та 3:1 відповідно (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 Склад досліджуваних електролітів латукування

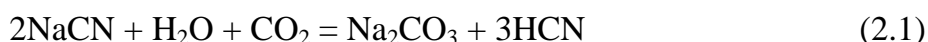
Компонент	№1		№2	
	Концентрація, г/л			
	Заплановано	За аналізом	Заплановано	За аналізом
Мідь (у перерахунку на метал)	20	21,30	20	20,74
Цинк (у перерахунку на метал)	10	9,41	5	5,12
Натрій ціаністий (вільний)	9	10,05	9	10,21
Карбонат натрію	30	41,33	30	39,20
Режим роботи гальванічної ванни				
Температура електроліту	25 – 30 °С			
pH	9,5 – 13,0			
Катодна щільність струму	0,4 А/дм ²			
Анодна щільність струму	0,2 А/дм ²			

Їхня загальна методика приготування описана в п. 1.5.

2.2 Аналіз електроліту

У латунних електролітах необхідно систематично визначати кількість вільного ціаніду і іонів цинку, оскільки зміна їхнього співвідношення помітно впливає на

склад покриттів. У комплексі $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ при перерахунку іонів CN^- на NaCN , відношення ціаніду натрію до цинку становить 3:1. Якщо його підвищують добавкою ціаніду до 5:1, то переважно отримують покриття, що містять 70 - 80% Cu . При відношенні (7 – 9):1 одержують покриття із вмістом до 85 % Cu [21], Важливим є співвідношення міді та цинку в електроліті, яке також впливає на склад покриття. Існує необхідність у контролі рН та концентрації карбонатів: ціаністі електроліти для латунування поглинають з повітря двоокис вуглецю, що призводить до зміни їх лужності та електропровідності:



Електроліти, у які для поліпшення розсіюючої здатності та отримання рівномірних осадів вводять аміак або амонійні солі, за необхідності, аналізують на вміст амонію. Деякі латунні ванни містять блискоутворювач триокис миш'яку, вміст якого не повинен перевищувати $\sim 0,01$ г/л. При підвищеній концентрації триокису миш'яку отримують блідо-жовті покриття, на анодах утворюється чорний пасиваційний наліт. Тому в таких електролітах визначають сліди миш'яку.

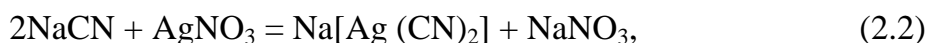
Внаслідок великої кількості варіацій рекомендованих методик аналізу для електролітів ціаністого латунування, думки про найбільш підходящий метод для тих чи інших конкретних випадків можуть не збігатися. У літературі можна зустріти ряд швидких методів аналізу та емпіричних рекомендацій, які, однак, дають задовільні результати лише стосовно спеціальних типів електролітів, незначна зміна складу яких робить аналізи практично непридатними.

Найбільш універсальним та надійним методом для визначення вмісту металів у даних електролітах є, наприклад, атомно-абсорбційна спектроскопія. Тим не менш, основні компоненти, такі як мідь та цинк, можна визначати з прийнятною точністю титриметрично, гравіметрично, полярографічно та фотометрично. Для визначення вмісту ціаністих солей у переважній більшості випадків підходить аргентометричне титрування. Також, карбонати, сульфати, сульфіти, тартрати та інші компоненти титруються досить точно.

Для визначення основних компонентів електролітів були обрані наведені нижче методики.

2.2.1 Аналіз вмісту вільного ціаністого натрію в електроліті

Вільний та пов'язаний з цинком ціанід визначають титруванням проби електроліту стандартним розчином азотнокислого срібла у присутності йодид-іонів (індикатор) і надлишку луку (для переходу цинку з ціаністого комплексу в цинкат та вивільнення ціанід-іонів) [18]. При цьому протікають такі хімічні реакції:



Друге рівняння відповідає кінцевій точці титрування – утворенню нерозчинного осаду йодистого срібла, жовтуватий відтінок якого простежується на чорному фоні.

Оскільки форма сполуки, в якій знаходиться цинк (цинкат або ціанід) залежить від вмісту в електроліті луку та ціаніду, безпосереднє визначення ціаніду неможливе. Аналітично визначають лише суму вільного та пов'язаного з цинком ціаніду. Більш стабільний мідноціаністий комплекс у реакції не бере участі. Рівновага в електроліті найкраще описується наступним рівнянням (рис. 2.1):



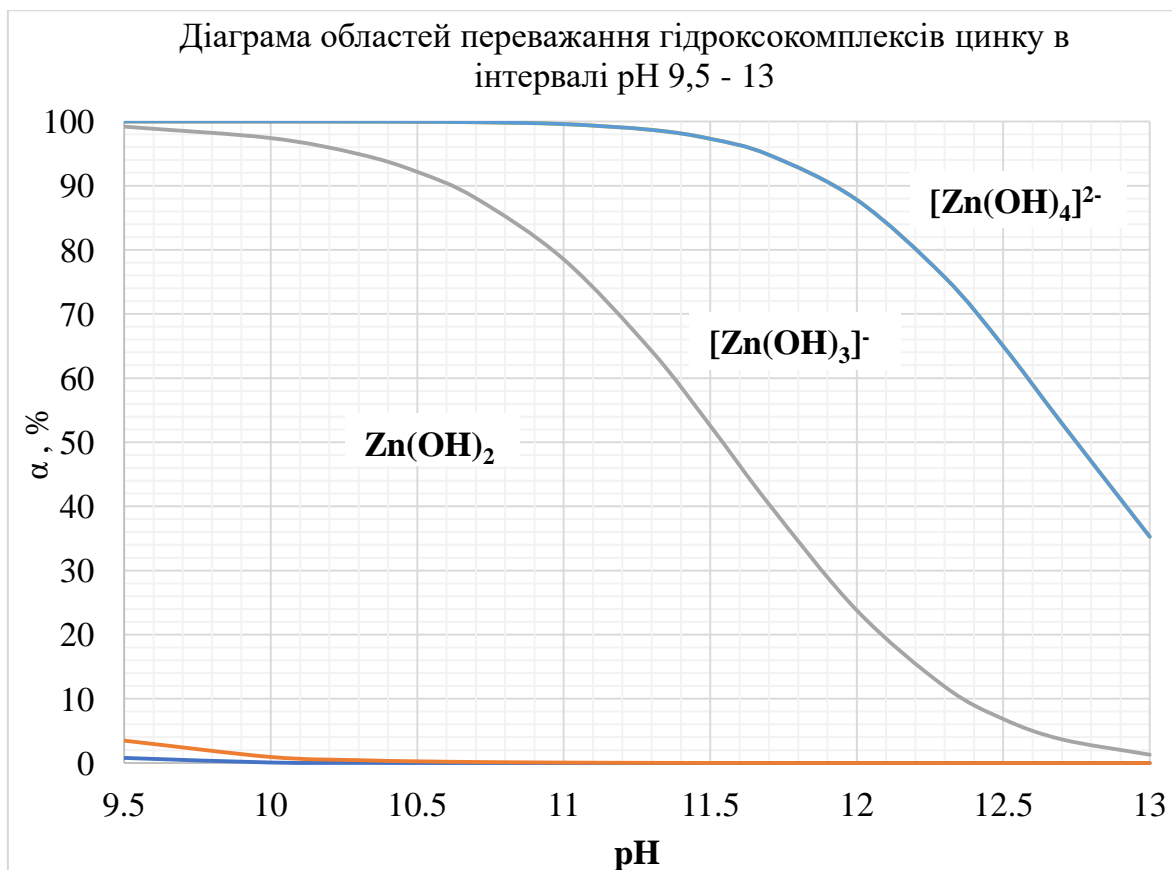


Рисунок 2.1 Діаграма областей переважання гідроксокомплексів цинка

При надлишку гідроксильних іонів звільнятимуться іони ціаніду і, навпаки, при надлишку іонів ціаніду з цинкового комплексу звільняться іони гідроксилу.

Рекомендується визначати вміст вільного ціаніду розрахунковим шляхом: його кількість, еквівалентну цинку, віднімають із загального вмісту. Для цього множать знайдену концентрацію (г/л) цинку на 2,25 у випадку NaCN, а потім віднімають отриманий добуток із загального вмісту ціаніду [20].

2.2.2 Аналіз вмісту міді в електроліті

Йодометричне визначення. Після видалення з електроліту ціаніду, нагріванням його з сумішшю азотної та сірчаної кислот, солі міді (II), що утворилися, відновлюють йодистим калієм до йодистої міді (I). При цьому звільняється еквівалентна міді кількість йоду, яку титриметрично визначають тіосульфатом натрію.

Найважливіші хімічні реакції:



У деяких методиках додавання йодистого калію в розчин вводять луг або аміак, а потім підкислюють оцтовою кислотою. Дослідження [7] показали, що це зайве. Хоча високий вміст кислоти і може заважати перебігу реакції, але концентрація сірчаної кислоти при проведенні аналізу, як було описано вище, ніколи не перевищує 2 мл на 100 мл аналізованого розчину, що не знижує точності результатів.

2.2.3 Аналіз вмісту цинку в електроліті

Завдання визначення цинку в присутності міді може бути вирішене досить легко у різний спосіб: комплексонометрією, атомно-абсорбційною спектроскопією, полярографією, екстракційно-спектрофотометричним та іншими методами [15]. Однак, необхідність у дорогому обладнанні, що поки що не набуло повсюдного поширення, або робота з токсичними реагентами, трудомісткість і тривалість аналізу, велика кількість домішок, що заважають і важко маскуються в аналітах, не дозволяють скористатися всіма перевагами цих методів у широкій практиці.

Тому застосування для цієї мети більш доступної спектрофотомії водних розчинів залишається поки актуальним. Серед найбільш поширених у лабораторній практиці реагентів, які утворюють з іонами Zn^{2+} водорозчинні комплексні сполуки, придатні для фотометрування, і які можна було б використовувати для визначення цинку – цинкон, магнезон ХС, ксиленоловий помаранчевий, темно-синій хром, сульфарсазен. Останній має переваги: його комплекс з цинком стійкий у часі і має найбільший коефіцієнт молярної екстинкції ($\epsilon = 4,57 \cdot 10^4$) [17]. Тому як реагент був обраний сульфарсазен – натрієва сіль 3'-[2-арсоно-4-нітрофенілдіазаамідо]азобензол-4-сульфоїкислоти (рис. 2.2).

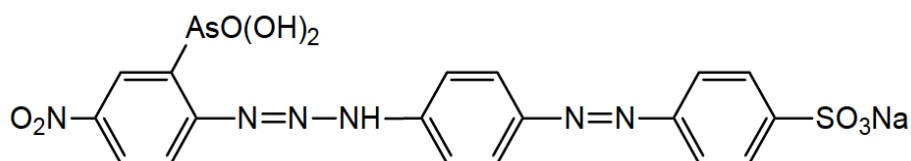


Рисунок 2.2 Структурна формула сульфарсазену

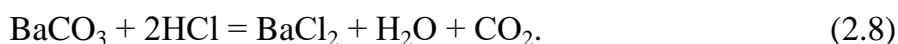
За тих же умов сульфарсазен утворює комплекси з іншими металами: Cu, Ni, Cd, Mn. З міддю утворюється комплекс з таким самим високим поглинанням і в тій же області спектра, що і з цинком. Інші метали (Ni, Cd, Mn) визначенню не заважають. Для усунення міді необхідне її маскування. Для ефективного відновного маскування мідь в одновалентному стані необхідно стабілізувати, для чого можна використовувати додавання розчинника, що має сольватуючу здатність. Одним із таких розчинників є ацетонітрил CH_3CN . Оптимальним є співвідношення ацетонітрил: вода, що дорівнює 1:4. Експериментально встановлено, що у боратному буферному розчині з рН 9,0 – 9,5 максимум поглинання комплексу спостерігається при 505 нм, а закон Бера дотримується інтервалі концентрацій цинку до 2,5 мг/л [20].

Для виконання аналізу можливе використання фотоколориметра зі світлофільтром 540 нм, при якому градууювальний графік зберігає свою лінійність, хоча чутливість визначення сильно знижується [20].

2.2.4 Аналіз вмісту карбонату натрію

Карбонати осаджують хлоридом барію у вигляді карбонату барію. Осад відфільтровують та визначають вміст карбонатів титруванням осаду карбонату барію соляною кислотою з індикатором метиловим помаранчевим [21].

Аналіз заснований на наступних рівняннях:



2.3 Аналіз отриманих електролітів

2.3.1 Методика визначення вмісту цинку

Реактиви, приготування:

1) розчин бури 0,05М: 13,07 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ розчинити при невеликому нагріванні в 100 мл склянці з водою і перенести в колбу на 1 л, довести до 80 % об'єму колби водою, термостатувати, довести до мітки;

2) розчин NaOH 0,1 Н: у колбу на 1 л помістити 40 г NaOH і довести до 80 % об'єму колби водою, термостатувати, довести до мітки;

3) розчин сульфарсазону 0,05%: 0,05г сульфарсазону розчинити у 100мл розчину бури 0,05М (1) довести до 80% обсягу колби водою, термостатувати, довести до мітки. перенести в пляшечку з темного скла;

4) сірчана кислота 43 %: електролітична сірчана кислота (або соляна кислота 1:1 (6 Н/20 %) $\rho=1,1$ г/см³)

5) азотна кислота 65%;

6) боратний буфер рН 9,5: у колбі на 500 мл змішати 105 мл розчину NaOH 0,1Н (2) довести до 80 % об'єму колби розчином бури 0,05 М (1), термостатувати, довести до мітки. Перенести в сулію на 500 мл;

7) розчин аскорбінової кислоти 1,5 %: 3,02 г аскорбінової кислоти розчинити у склянці і перенести в мірну колбу на 200 мл, довести до 80 % об'єму колби водою, термостатувати, довести до мітки;

8) концентрований розчин цинку 1 мг/мл: розчинити 0,025 г металевого цинку чда в 2,5 мл сірчаної кислоти 43 % (або 5 мл HCl (1:1/6 М/20 %)) (4) і довести до 80 % об'єму колби водою, термостатувати, довести до мітки у мірній колбі на 25 мл;

9) робочий розчин цинку 20 мг/л: із концентрованого розчину цинку (8) відібрати 2 мл і перенести у мірну колбу на 100 мл, довести до 80 % об'єму колби водою, термостатувати, довести до мітки.

Хід аналізу.

- У конічну колбу на 100 мл помістити 1 мл електроліту, 10 мл 43% сірчаної (4) та 5 мл 65% азотної (5) кислот. Накрити колбу лійкою і нагріти на електроплиті до виділення густих білих парів SO₃.

- Зняти колбу з плити, охолодити в повітрі. Промити лійку та стінки колби дистиллятом, додаючи не більше 50 мл за зразковою градування колби.

- Перенести розчин у мірну колбу на 100 мл, довести до 80% обсягу колби водою, термостатувати, довести до мітки.

- Відібрати 1 мл із мірної колби та перенести в колбу на 50 мл.

- Додати: 10 мл аскорбінової кислоти; 10 мл ацетонітрилу; 5 мл розчину сульфарсазону; довести до мітки боратним буфером рН 9,5.

- Через 1,5 хвилини перелити розчин у кювету з довжиною шару поглинаючого 5 мм і фотометрувати на тлі розчину порівняння з таким же складом компонентів, але без цинку. За довжини хвилі 540 нм.

- Градувальні розчини: готуються так, як у пункті 3 ходу аналізу, але замість досліджуваного розчину вноситься робочий розчин цинку 20 мг/л (9).

Об'єм розчину цинку:

0 мл – 0 мг/л – холостий розчин порівняння;

2 мл – 0,8 мг/л – відповідає 2,5 г/л Zn^{2+} в досліджуваному електроліті;

3 мл – 1,2 мг/л – відповідає 3,75 г/л;

4 мл – 1,6 мг/л – відповідає 5 г/л;

5 мл – 2 мг/л – відповідає 6,25 г/л;

6 мл – 2,4 мг/л – відповідає 7,5 г/л;

$C(Zn^{2+}), \text{г/л} = 3(Zn^{2+}), \text{мг/л} * 3,125.$

Розрахунок проводиться за градувальним графіком.

Концентрацію цинку в електроліті необхідно визначати в першу чергу, оскільки концентрацію вільного ціанід-іона, найважливішого компонента електроліту, наведеним нижче методом, можна точно розрахувати лише знаючи вміст даного металу.

2.3.2 Методика визначення вмісту вільного ціаністого натрію

Хід аналізу.

Залежно від очікуваного вмісту ціаніду 1,0, 2,0 або 5,0 мл проби електроліту відбирають у конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 100 мл води, 20 мл 25%-ного розчину NaOH, 5 мл 10%-ного розчину KI і повільно при енергійному перемішуванні або струшуванні титрують 0,1Н. $AgNO_3$ до утворення жовто-білого помутніння чи опалесценції, встановлюючи витрату V (мл).

Обчислення.

1 мл 0,1 Н. $AgNO_3$ відповідає 9,8015 мг NaCN або 13,0240 мг KCN.

Концентрація (г/л) ціаніду в перерахунку NaCN при пробах 2,0 і 5,0 мл становить відповідно $4,901 * V$ і $1,960 * V$.

2.3.3 Методика визначення вмісту міді

Реактиви: суміш азотної та сірчаної кислот (50 мл 65 %-ної HNO_3 змішують при охолодженні з 80 мл 95 – 97 %-ної H_2SO_4); 0,5 г крохмалю розчиняють у 50 мл гарячої води (розчин готують у день проведення аналізу).

Хід аналізу.

Залежно від очікуваного вмісту міді 1,0, 2,0 або 5,0 мл електроліту відбирають у конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 5 мл суміші азотної та сірчаної кислот і випарюють до появи рясних білих парів SO_3 . Внаслідок утворення синильної кислоти роботу ведуть у витяжній шафі. Після охолодження осад розчиняють у 100 мл води та отриманий розчин знову охолоджують до кімнатної температури. Потім додають 20 мл 10% розчину йодистого калію, добре струшують колбу і дають розчину відстоятися в темному місці протягом 5 хв. Йод, що виділився, титрують 0,1 Н. розчином тіосульфату натрію до майже повного зникнення бурого забарвлення. Після цього додають 2 мл розчину крохмалю і титрують до зникнення синього забарвлення, встановлюючи витрату V (мл).

Обчислення.

1 мл 0,1 Н тіосульфату натрію відповідає 6,354 мг Cu . Концентрація (г/л) Cu при пробах 1,0, 2,0 та 5 мл становить відповідно $6,354 \cdot V$, $3,177 \cdot A$ та $1,271 \cdot V$. Концентрація (г/л) CuCN для цих же проб становить відповідно $8,956 \cdot V$, $4,478 \cdot V$ та $1,791 \cdot V$.

2.3.4 Методика визначення вмісту карбонату натрію

Хід аналізу.

10,0 мл проби електроліту в хімічній склянці ємністю 400 мл розбавляють 200 мл гарячої води і доливають 30% розчин BaCl_2 до припинення утворення осаду. Розчин нагрівають до кипіння, дають осаду відстоятися і ще фільтрують теплим через фільтр «біла стрічка». Осад на фільтрі відмивають гарячою водою від луку і знову переносять у хімічну склянку, в якій було осадження. Після додавання 150 мл теплої води осад і фільтр перемішують скляною паличкою до утворення однорідної кашки, додають кілька крапель 0,1% метилового помаранчевого і, добре перемішуючи,

титрують 1 Н НС1 до переходу від жовто-жовтогарячого забарвлення до червоного, встановлюючи витрату А .

Розрахунок:

1 мл 1 Н НС1 відповідає 30,0 мг CO_3^{2-} , 53,0 мг Na_2CO_3 . Концентрація (г/л) карбонату у перерахунку на Na_2CO_3 становить $5,30 \cdot V$.

Якщо в електроліті міститься невелика кількість карбонатів, титрувати доцільніше 0,5 або 0,1 Н НС1. Осад вуглекислого барію можна розчинити в соляній кислоті, а її надлишок визначити оберненим титруванням лугом. Коли в електроліті присутні іони сульфату, вони співосаджуються з карбонатом барію у вигляді сульфату барію і титруються разом з ним.

2.3.5 Визначення інших показників електроліту

Електроліз проводився за допомогою лабораторних блоків живлення BVP Electronix 15V 30A і TEC21 НТР 15.5. Термостатування комірці осуджувалося в термостаті, ємності з деіонізованою водою «HPLC grade», помпою для прокачування води та нагрівачем, керованим терморегулятором МТР-2 (похибка вимірювання близько $0,3^\circ\text{C}$). Контроль рН проводився за допомогою рН-метра Adwa AD1000. Фото технічного оснащення та реалізації у додатку В.

2.4 Робота з електролітами латунування в комірці Хулла

Випробування гальванічних покриттів для ванн латунування у комірках Хулла є методом вивчення фундаментальних принципів, що лежать в основі роботи цієї складної гальванічної системи. Ось деякі з причин незвичайної, але передбачуваної поведінки латунних електролітів:

- 1) цинк наноситься із двовалентного стану, а мідь – з одновалентного;
- 2) цинк може існувати у вигляді ціаністих комплексів та цинкатів натрію, тоді як мідь може існувати тільки у формі ціаністих комплексів, їх конкретний склад залежить від концентрації вільного ціаніду і температури;
- 3) зміна рН змінює співвідношення міді та цинку в осаді.

Опис дано для латунного розчину звичайного типу, але ті ж принципи можна

застосовувати і до інших типів латунних ванн. Для випробування латунного покриття використовується металева панель, загальний струм, що подається на комірку – 1 А протягом 5 хвилин. Анод – латунний. Температура гальванічної ванни повинна бути такою ж, що і при практичній експлуатації, зазвичай близько 25 – 35°C. Латунний осад осаджувався на поліровані пластини з нейзильберу.

Значення рН вимірюється рН-метром. Задовільний склад ванни криє пластину яскраво-жовтим або зеленувато-жовтим кольором при густині струму від 0,1 А/дм² до 4,0 А/дм².

Найпростіший метод контролю ванни без хімічного аналізу та вимірювання рН – це спостереження за осадженням латуні. Якщо латунний осад бажаного жовтого або жовто-зеленого кольору, він містить приблизно від 70 % до 80 % міді, решта – цинк. Рожевий або червонуватий колір виникає через надто високу або надто низьку долю цинку в осаді.

Перший момент, який необхідно визначити при коригуванні латунної ванни – це занадто високий або надто низький вміст цинку в осаді:

1) зробити тестове покриття «як є», відзначивши колір та діапазон. Якщо колір хороший, але ширина вузька, пропорція компонентів орієнтовно правильна. Діапазон зазвичай можна розширити, збільшивши вміст металів, додаючи їх у вигляді ціаністих комплексів цинку та міді;

2) якщо пластинка має неоднорідний жовтий або жовто-зелений колір, необхідно взяти дві проби з ванни, додати до однієї 7,5 г/л бікарбонату натрію і 3 – 7 г/л їдкового натру до іншого. У першому випадку знижується рН і, отже, вміст цинку в осаді зменшується, у другому випадку вміст цинку збільшується. Цю процедуру слід повторити для тих самих порцій, але з подвоєнням відповідних добавок, відзначаючи, яка добавка покращує колір осаду (високий вміст цинку в осаді дає характерний оранжево-коричневий порошкоподібний осад при низьких щільності струму) [5].

Якщо додавання бікарбонату покращує колір покриття, ванну можна відкоригувати за допомогою будь-якої з наступних добавок для збільшення вмісту міді в осаді:

- додавання гідрокарбонату натрію для зниження рН;
- додавання ціаніду міді у вигляді $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$;
- додавання ціаніду натрію для підвищення вмісту вільного ціаніду.

Якщо додавання гідроксиду натрію покращує покриття, ванну можна відкоригувати за допомогою будь-якої з наступних добавок, щоб зменшити вміст міді в осаді:

- додавання гідроксиду натрію для підвищення рН;
- додавання ціаніду цинку;
- додавання ціаніду міді для зменшення вмісту вільного ціаніду.

Вміст цинку в покритті можна знизити за рахунок:

- зменшення добавки ціаніду цинку у ванну;
- зниження рН ванни;
- збільшення вільного ціаніду у ванні;
- підвищення температури (меншою мірою);
- підвищення катодної густини струму;
- збільшення товщини осаду приблизно до 32 мкм. В іншому випадку вміст цинку збільшується.

Додавання ціаніду міді або ціаніду цинку має тенденцію до зниження рН ванни за рахунок зв'язування луку на комплексоутворення, тоді як додавання ціаніду натрію має тенденцію до підвищення рН ванни, отже рН необхідно періодично вимірювати і контролювати в процесі роботи. Оптимальне значення рН залежить головним чином співвідношення ціанідів металів у ванні.

Додавання розчину аміаку майже завжди покращує колір осаду, якщо склад ванни і рН не зовсім ідеальні. Карбонат натрію завжди має бути присутнім в електроліті, і нові ванни повинні містити 22,5 – 37,5 г/л Na_2CO_3 .

Загалом описана вище процедура здатна відновити роботу практично будь-якої латунної ванни навіть без хімічного аналізу, оскільки прийнятні осадки можуть бути отримані в широкому діапазоні складів ванн. Однак дуже важливо, щоб тільки один компонент змінювався в одному тесті на покриття, оскільки численні зміни концентрацій компонентів можуть спотворювати очевидну тенденцію. Так само, хоча додавання ціаніду натрію і підвищує рН, що повинно сприяти підвищеному відкладенню цинку, проте цьому ефекту сильніше протидіє зниження катодного виходу цинку по струму, так що зазвичай осаджується менший відсоток цинку.

Домішки у цьому електроліті зустрічаються нечасто. Свинець залишає темні тьмяні смуги. Миш'як (який іноді використовують як освітлювач) має тенденцію до

утворення білих осадів.

За наведеним вище планом діагностики електроліту латування, можна підібрати практично будь-який необхідний колір покриття.

2.4.1 Випробування в комірці Хулла

Електроосадження проводилося в комірці Хулла на поліровані пластинки з нейзильберу для комірки Хулла компанії «Ossian», підготовлені в лужному знежирюючому засобі в ультразвуковій бані, потім у електролітичній ванні знежирювання, після чого у кислому травильному розчині компанії «Atotech» «Uniclean 675», що містить гідросульфат і фторид натрію.

Варіювання рН електроліту проводилося шляхом приготування серії розчинів одного електроліту та додавання твердого кристалічного гідрокарбонату або гідроксиду натрію для зниження або підвищення рН відповідно. Контроль середовища здійснювався за допомогою рН-метра.

Перед покриттям кожену пластину було зважено. Покриті пластини промиті деіонізованою водою, висушені при 60°C, охолоджені до кімнатної температури і зважені. Кожна пластина розчинена в 60 мл суміші 3М азотної і 3М сірчаної кислот (1:1) при нагріванні. Розчини кількісно перенесено у мірні колби на 100 мл, термостатовано, та доведено до мітки. Після чого було проведено аналіз на вміст міді згідно наведеної вище методики для визначення міді. Також проаналізовано три непокриті пластини як холості зразки. Мідь обрано як досліджуваний метал через простоту визначення. Значення вмісту міді розраховано для маси утвореного покриття на платівці.

2.5 Обробка отриманих даних

Дослідження в комірці Хулла проводились для оцінки градієнту утворюваного покриття не тільки на поверхні плаского зразка, а й в рельєфі складнопрофільних об'єктів, з якими часто стикаються на практиці.

Значення струму в різних точках платівки описується рівнянням:

$$I_k = I_{\text{зар}} * 3,3 * (1 - 0,434 * \ln \frac{x}{10}), \quad (2.9)$$

де

I_k - Катодна щільність струму на даній відстані, А/дм²

$I_{\text{заг}}$ – струм, поданий на всю комірку, А

x – відстань від краю катодної пластини, ближчого до анода, до даної точки пластини, мм.

В результаті, для двох видів електроліту були отримані дані (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 Показники експериментів у комірці Хулла

№	рН	Електроліт №1		Електроліт №2	
		Сu в осаді, %	Колір сплаву	Сu в осаді, %	Колір сплаву
1	9,5	86,2	Брудно червоний	93,0	Мідно-червоний, темний, шорсткий
2	9,6	83,7		87,5	
3	9,7	83,5		84,7	
4	9,8	83,2		80,5	
5	9,9	81,1	Жовтий, червоний	75,8	Піщано-жовтий, темнуватий
6	10	80,3		74,4	
7	10,1	76,6		75,7	
8	10,2	74,0	74,3		
9	10,3	71,5	Лимонно- жовтий, шорсткий	72,5	
10	10,4	69,7		70,8	
11	10,5	69,4		70,7	
12	10,6	68,8		69,2	
13	10,7	68,5		68,7	
14	10,8	66,7	Світло-жовтий, із сірим відтінком	65,7	Жовтий, бляклий
15	10,9	65,8		63,0	
16	11	64,3		60,1	
17	11,1	64,5		57,3	
18	11,2	64,6	56,0		
19	11,3	63,2	Неоднорідний, з жовтими та червоними плямами	53,8	
20	11,4	60,0		51,8	
21	11,5	54,3		54,1	
22	11,6	52,8		59,8	
23	11,7	52,9	Біло-сірий з червоними плямами	60,9	Зелено-жовтий
24	11,8	50,3		61,8	
25	11,9	48,0		65,2	
26	12	43,1		67,4	

27	12,1	44,4		68,1	Золотисто-жовтий	
28	12,2	45		70,1		
29	12,3	45,6		72,2		
30	12,4	44	Біло-сірий	67,4		
31	12,5	44,2		63		
32	12,6	43,8		63,2		
33	12,7	43,1		60,5	Світло-жовтий	
34	12,8	42,58		55,1		
35	12,9	42,06		52,8		
36	13	41,54	51,2			

Отримані дані зведені у графіки і оброблені за допомогою поліноміального наближення восьмого ступеня.

Вплив рН на вміст міді у сплаві з електроліту №1 наведено на рисунку 2.3.

$$Y = a_0 + a_1 * x + a_2 * x^2 + a_3 * x^3 + a_4 * x^4 + a_5 * x^5 + a_6 * x^6 + a_7 * x^7 + a_8 * x^8$$

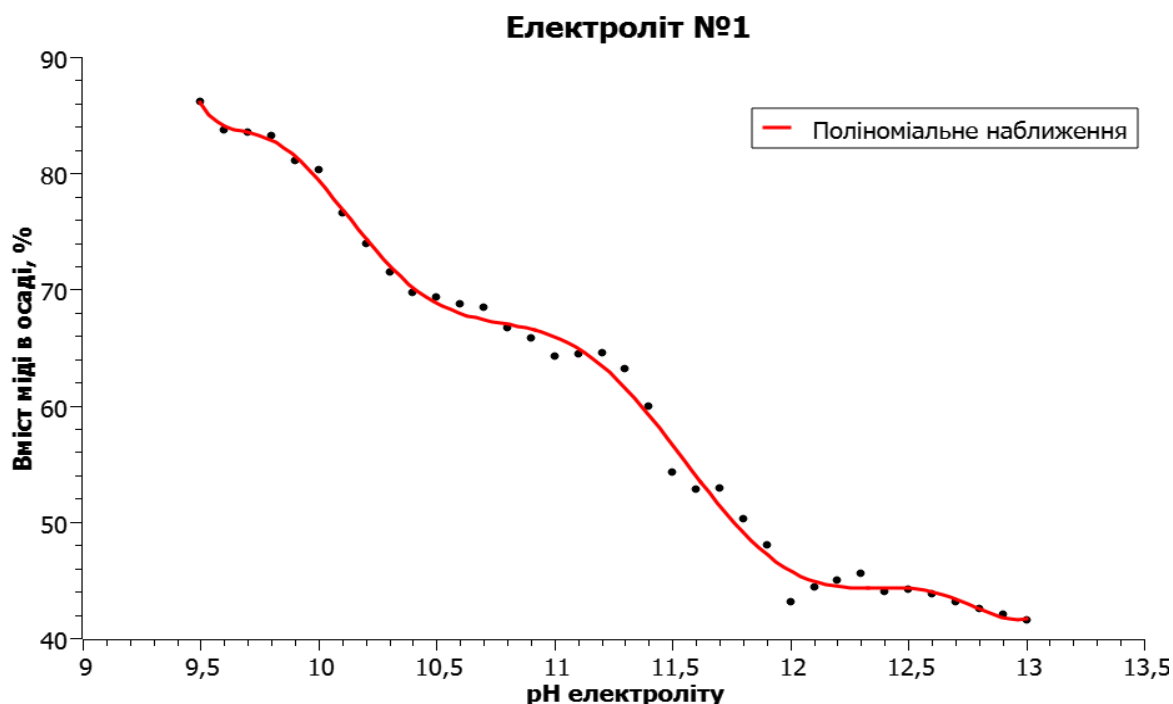


Рисунок 2.3 Графік впливу рН на вміст міді у сплаві з електроліту №1

$$(Y = -451692062,50354 + 322668693,035004X - 100595944,05383X^2 + 17877008,2282842X^3 - 1980691,51115407X^4 + 140102,784589029X^5 - 6178,55081534393X^6 + 155,318071432352X^7 - 1,70401862277436X^8)$$

Вплив рН на вміст міді у сплаві з електроліту №2 наведено на рисунку 2.4.

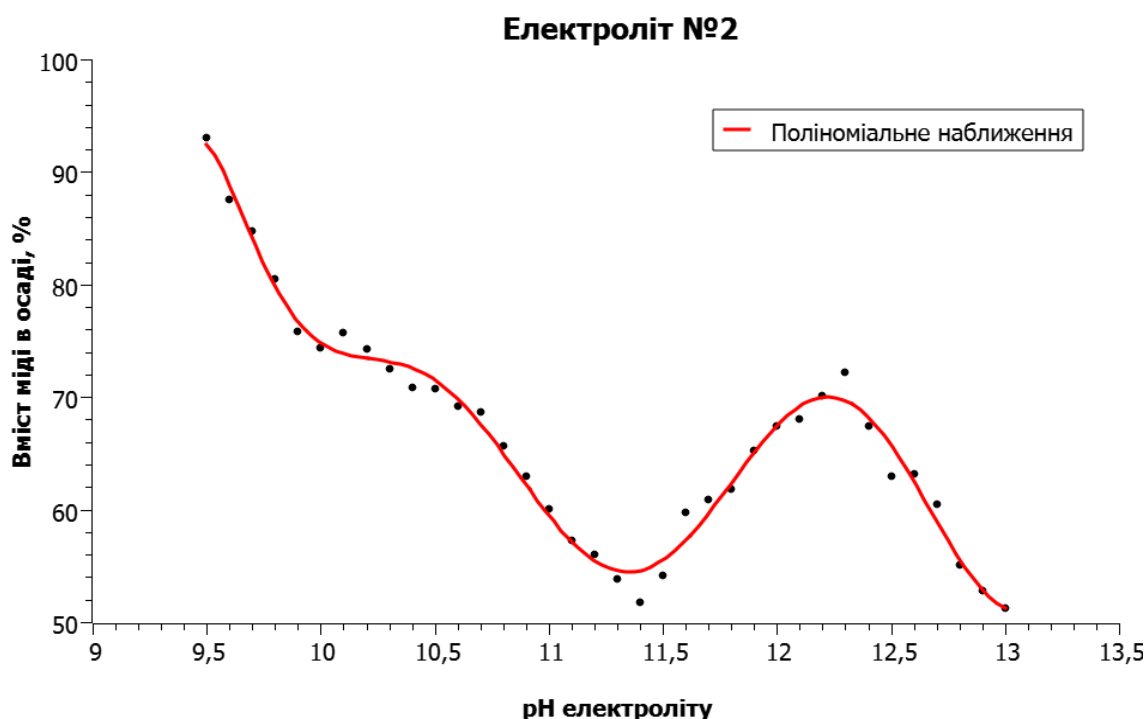


Рисунок 2.4 Графік впливу рН на вміст міді у сплаві з електроліту №2

$$\begin{aligned}
 (Y = & -451692062,50354 + 322668693,035004 * X - \\
 & 100595944,05383 * X^2 + 17877008,2282842 * X^3 - \\
 & 1980691,51115407 * X^4 + 140102,784589029 * X^5 - \\
 & 6178,55081534393 * X^6 + 155,318071432352 * X^7 - 1,70401862277436 * X^8)
 \end{aligned}$$

Накладання графіків

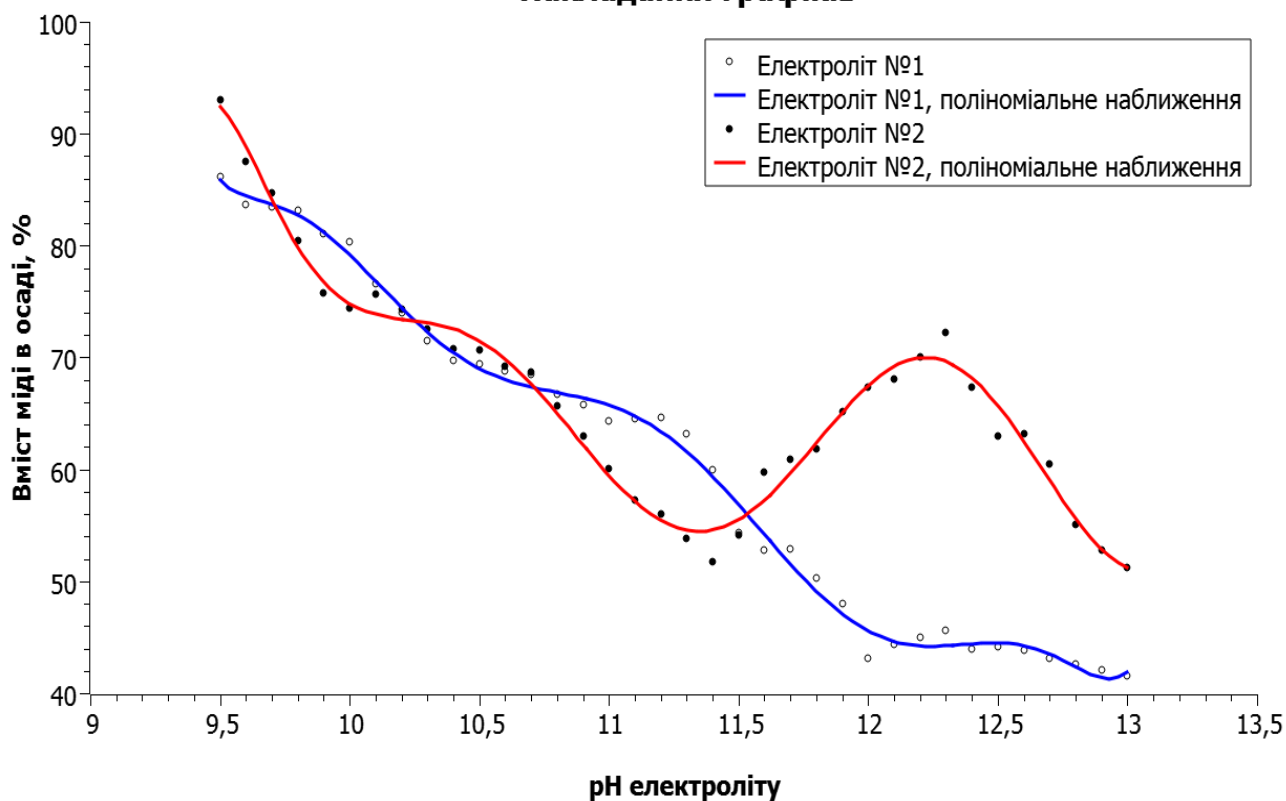


Рисунок 2.5 Зведений графік впливу рН на вміст міді у сплаві з електролітів №1 і 2

З наведених графіків видно, що в першому електроліті є більш лінійна залежність вмісту міді в осаді від рН розчину, ніж в другому. У другому випадку, при співвідношенні вмісту міді та цинку 3:1 помітно збільшення відсоткового вмісту міді у сплаві після рН 11,4 та з піком у районі точки рН 12,3, що відповідає вмісту міді порядку 72% і вище, далі, по мірі збільшення лужності, спостерігається поступовий спад. Ці дані підтверджуються візуальною оцінкою кольору та характеру покриттів (див. табл. 2.2.)

Дослідження властивостей електролітів практично відповідає їх характерним рисам, описаним у літературі. Факт виникнення більш лінійної поведінки першого електроліту при підвищенні рН може пояснюватися утворенням тетрагідроксокомплексу цинку, концентрація якого з підвищенням рН розчину переважає над ціаністим комплексом. А поведінка другого електроліту з нелінійною тенденцією можна пояснити тим, що цинк з тетрагідроксокомплексу може розряджатися легше, ніж з ціанокомплексу, але через менший вміст цинку в електроліті, швидкість осадження міді при набагато вищому рН стає більшою, ніж у першій досліджуваній системі, тому наявне підвищення вмісту міді у сплаві.

ВИСНОВКИ

1. Проведено електроліз в комірці Хулла в системах ціанідних розчинів латунування.
2. Досліджено вплив параметрів ціаністого електроліту на склад та властивості електроосадженої латуні у заданому проміжку щільностей струму.
3. Проаналізовано вплив вмісту цинку в ціанідних розчинах латунування на склад та якість електроосаджених Cu-Zn сплавів.
4. Отримані дані залежностей складу і якості поверхні гальванопокриттів від рН ціанідних розчинів електролітів латунування.
5. Досліджено взаємодію двох факторів – рН та вмісту цинку в ціанідних розчинах латунування на процеси електроосадження.
6. Вперше виявлено додатковий максимум вмісту міді при підвищеному рН > 11,5 у електроліті латунування зі співвідношенням Cu-Zn 3:1, що пояснено конкуруючою взаємодією між ціаністими та гідроксокомплексами цинку.
7. Результати цієї роботи можуть бути використані при розробці, виготовленні та коригуванні ванн ціаністого латунування, а також інших мідно-цинкових сплавів та комбінованих електролітичних покриттів.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Barros K.S., Ortega E.M., Perez-Herranz V., Espinosa D.C. Evaluation of brass electrodeposition at RDE from cyanide-free bath using EDTA as a complexing agent. *J. Electroanalyt. Chem.*, **2020**, *34(4)*, 15-18.
2. Paunovic M., Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*; Wiley, New York: 2006; pp. 181-197.
3. Paunovic M., Schlesinger M. *Modern Electroplating*; 5E, Milan: 2010; pp. 277-295.
4. Bokai Liao, Hongyu Cen, Tengfei Xiang, et al. *Functionalized Nanomaterials for Corrosion Mitigation: Synthesis, Characterization, and Applications*. American Chemical Society: Jun 1, 2022; Chapter 10, pp. 213-229.
5. Geduld H. Metals Handbook, 9th ed., *American Society for Metals*. 1982; Vol. 5, pp. 244–255.
6. Lowenheim F.A. *Modern Electroplating*, 3 ed., Wiley: New York, 1974; pp. 73-77.
7. Winand R. *Electrodeposition Technology. Theory and Practice, Electrochemical Society, Pennington, NJ*. 1987, Vol. 17, 207-232.
8. Tjong S.C. *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*. Materials Science and Engineering R Rep: August 2006; 53, pp. 73-197.
9. Luisa Peraldo Bicelli, Benedetto Bozzini, Claudio Mele, Lucia D'Urzo Sard R. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition *Int. J. Electrochem. Sci.*: **2008**, 3, pp. 356 – 408.
10. Холмовий Ю. П., Фотоколориметричне визначення цинку в присутності міді у стічних водах. *Донбаська державна машинобудівна академія*, Краматорськ: 2011; с. 3.
11. Dridi A., Dhouibi L., Hihn J. Electrochemical Behavior of Citrate Cu-Zn Electrolytes for Copper Alloys Electrodeposition. *The Electrochemical Society*: 2019; p. 33.
12. Wang C., Tseng Y., Lin J. Effect of $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ ratio of the bath on the composition and property of Cu-Zn alloy micropillars prepared using microanode-guided electroplating. *Electrochimica Acta*: 2021, p. 355.

13. Giurlani W., Zangari G., Gambinossi F., Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development, *Electroplating for Decorative Applications Recent Trends in Research and Development: Coatings*, 2018; p. 260.
14. Babilas D., Dydo P., Selective zinc recovery from electroplating wastewaters by electro dialysis enhanced with complex formation. *Separation and Purification Technology*: 2017; p. 37.
15. Eliaz N., Gileadi E., Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications. *Tel Aviv University*, Tel Aviv: 2019; pp. 203-210.
16. Mahdavi N., Dariani S., The Effect of Complexing Agent on Electroless Nickel Sulphamate Coating on Brass Alloy: Structure Characteristics & Corrosion Behavior, *J. Bio- and Tribo-Corros.*: 2022, pp. 74-81.
17. Gladis P., Roal T., Adan B., Replacement of copper cyanide by copper sulfate on electroless brass plating process. *j. Appl. Sci.*: 2021, p. 55.
18. Suzuki T., Inoue M., Cu Plating with Sn and Subsequent Bronze Formation under Mild Conditions. *J. Chem. Educ.*: 2021, pp. 946–950.
19. Brown H., Addition agents, anions and inclusions in bright nickel plating. *55th AES Annual Convention in San Francisco, California*: 1968, p. 1-17.
20. Gray A. G., Dettner H.W., *Neuzeitliche galvanische In Metallabscheidung*, Carl Hanser Verlag, Munchen: 1957, p. 261.
21. Dettner H.W., Elze J., *Handbuch der Galvanotechnik*. Carl Hansen Verlag, Munchen: 1960, p. 208.
22. Dridi A., Dhouibi L., Hihn J., Influence of Pulse Parameters on a b Cuzn Alloys Electrodeposited Coatings. *The Electrochemical Society*: 2019, p. 5.

ДОДАТКИ

Додаток А

Вплив щільності струму на зовнішній вигляд та склад катодного осаду

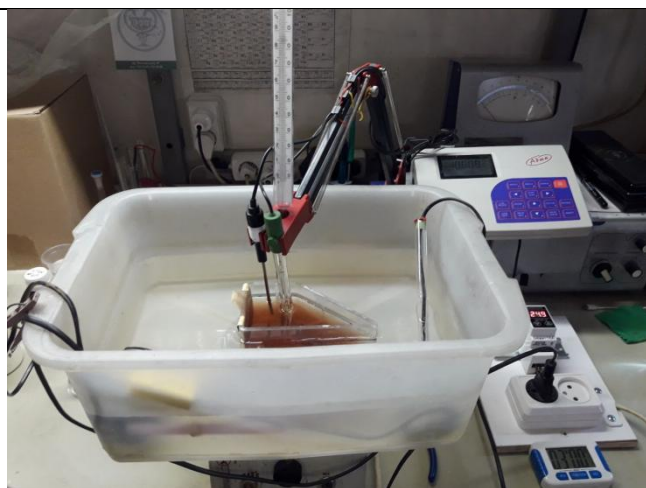
Склад електроліту	Щільність струму А/дм ²	Катодний потенціал ЕК, V	Сумарний вихід по струму, %	Склад осаду, %		Атомне відношення Cu : Zn	Зовнішній вигляд катодного осаду
				Cu	Zn		
$\frac{mol}{10} [CuCN + Zn(CN)_3 \cdot KCN]$	0,1	-0,80	53	92	8	11	Майже мідно-червоний
	0,2	-0,90	66,5	85,5	14,5	6	Мідно-червоний
	0,3	-1,05	69	73	27	2,8	Латунно-жовтий
	0,5	-1,11	52	74,5	25,5	3,0	Латунно-жовтий, зелений
	0,75	-1,15	31	80	20	4,1	Латунно-жовтий, зеленіший
	1,0	-1,17	30	79	21	3,9	Зелено-жовтий
	1,5	-1,19	20	83	17	5,0	Темний жовто-червоний
	2,0	-1,24	13	80	20	4,1	Темний жовто-червоний, трохи червоніший
$\frac{mol}{10} [CuCN + Zn(CN)_2 + KCN]$	0,1	-0,99	10,6	87	13	7	Майже мідно-червоний
	0,3	-1,11	22,4	87	13	7	Латунь із мідним ворсом
	0,5	-1,18	8,2	87	13	7	Колір червоної міді
	1,0	-1,26	2,2	75	25	3,1	Жовтий
$\frac{mol}{10} [CuCN + Zn(CN)_2 + KCN]$	0,3	-1,13	86	70	30	2,4	Бархатистий, інтенсивно зелений
	2,0	-1,48	14,1	73	27	2,8	брудно-жовтий, землянистий

Додаток Б
Деякі види комірок Хулла

		
<p>Стандартний комірка Хулла вміщує 250 – 267 мл та дозволяє користувачам спостерігати за покриттям катодної панелі через прозорий простір.</p>	<p>Комірка Горнала з титановою трубкою для барботування повітря. Цей тип комірки використовується для тестування ванн нанесення покриттів на друковані плати.</p>	<p>Різновид стандартної комірки Хулла, комірка похитування, переміщує панель вгору та вниз, щоб імітувати ефекти перемішування.</p>

Додаток В

Технічне оснащення для електролізу

Блок живлення "BVP Electronix 15V
30A"Електроліз у термостатованому комірці
ХуллаВимірювання рН електроліту в
термостаті та прилади термоконтролю