

**ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

Электролитическое получение порошкообразных металлов

Код модуля
1161282(1)

Модуль
Электрохимический синтез металлов и сплавов

Екатеринбург

Оценочные материалы составлены автором(ами):

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание	Должность	Подразделение
1	Даринцева Анна Борисовна	кандидат химических наук, доцент	Доцент	технологии электрохимических производств

Согласовано:

Управление образовательных программ

С.А. Иванченко

Авторы:

- Даринцева Анна Борисовна, Доцент, технологии электрохимических производств

1. СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИСЦИПЛИНЫ Электролитическое получение порошкообразных металлов

1.	Объем дисциплины в зачетных единицах	6	
2.	Виды аудиторных занятий	Лекции Практические/семинарские занятия Лабораторные занятия	
3.	Промежуточная аттестация	Экзамен	
4.	Текущая аттестация	Контрольная работа	2
		Коллоквиум	3
		Домашняя работа	2

2. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ИНДИКАТОРЫ) ПО ДИСЦИПЛИНЕ МОДУЛЯ Электролитическое получение порошкообразных металлов

Индикатор – это признак / сигнал/ маркер, который показывает, на каком уровне обучающийся должен освоить результаты обучения и их предъявление должно подтвердить факт освоения предметного содержания данной дисциплины, указанного в табл. 1.3 РПМ-РПД.

Таблица 1

Код и наименование компетенции	Планируемые результаты обучения (индикаторы)	Контрольно-оценочные средства для оценивания достижения результата обучения по дисциплине
1	2	3
ОПК-7 -Способен планировать и управлять жизненным циклом инженерных продуктов и технических объектов, включая стадии замысла, анализа требований, проектирования, изготовления, эксплуатации, поддержки,	Д-1 - Проявлять настойчивость в достижении цели; Внимательность; Аналитические умения З-1 - Изложить принципы имитационного моделирования для принятия инженерных решений З-2 - Дать определение жизненного цикла инженерного продукта, его основных стадий и моделей З-3 - Перечислить принципы и возможные ролевые модели	Домашняя работа № 1 Домашняя работа № 2 Коллоквиум № 1 Коллоквиум № 2 Коллоквиум № 3 Контрольная работа № 1 Контрольная работа № 2 Лабораторные занятия Лекции Практические/семинарские занятия Экзамен

<p>модернизации, замены и утилизации</p>	<p>управления командой инженерного проекта П-1 - Освоить практики построения и применения имитационных моделей в процессе проектирования П-2 - Иметь практический опыт планирования и управления жизненным циклом инженерных продуктов и технических объектов П-3 - Формализовать и согласовывать требования, относящиеся к внешним условиям (эксплуатации, сопровождения, хранения, перевозки, вывода из эксплуатации) П-4 - Разработать технические задания на проектирование и изготовление инженерных продуктов и технических объектов, включая выбор оборудования и технологической оснастки У-1 - Формулировать инженерные задачи с учетом формализованных требований У-2 - Определять основные потребности стейкхолдеров (заинтересованных сторон) и формулировать требования к эффективности инженерных продуктов и технических объектов У-3 - Использовать программные пакеты при построении имитационной модели разрабатываемой системы или использующей системы У-4 - Выбрать оборудование и технологическую оснастку при разработке технических заданий на проектирование и изготовление инженерных продуктов и технических объектов</p>	
<p>ОПК-1 -Способен формулировать и решать научно-</p>	<p>3-1 - Соотносить проблемную область с соответствующей</p>	<p>Домашняя работа № 1 Домашняя работа № 2 Коллоквиум № 1</p>

<p>исследовательские, технические, организационно-экономические и комплексные задачи, применяя фундаментальные знания</p>	<p>областью фундаментальных и инженерных наук З-2 - Привести примеры терминологии, принципов, методологических подходов и законов фундаментальных и инженерных наук, применимых для формулирования и решения задач проблемной области знания П-1 - Работая в команде, разрабатывать варианты формулирования и решения научно-исследовательских, технических, организационно-экономических и комплексных задач, применяя знания фундаментальных и инженерных наук У-1 - Использовать для формулирования и решения задач проблемной области терминологию, основные принципы, методологические подходы и законы фундаментальных и инженерных наук У-2 - Критически оценить возможные способы решения задач проблемной области, используя знания фундаментальных и инженерных наук</p>	<p>Коллоквиум № 2 Коллоквиум № 3 Контрольная работа № 1 Контрольная работа № 2 Лабораторные занятия Лекции Практические/семинарские занятия Экзамен</p>
<p>ОПК-5 -Способен планировать, организовывать и контролировать работы по созданию, установке и модернизации технологического оборудования и технологических процессов в сфере своей профессиональной деятельности</p>	<p>Д-1 - Демонстрировать требовательность и принципиальность в процессе контроля выполнения заданий З-1 - Изложить основные нормы и правила, регламентирующие работы по созданию, установке и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем З-2 - Объяснить принципы и типовой порядок планирования, организации и контроля выполнения работ по созданию, установке и модернизации</p>	<p>Домашняя работа № 1 Домашняя работа № 2 Коллоквиум № 1 Коллоквиум № 2 Коллоквиум № 3 Контрольная работа № 1 Контрольная работа № 2 Лабораторные занятия Лекции Практические/семинарские занятия Экзамен</p>

	<p>технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем</p> <p>З-3 - Перечислить основные разделы документов (технического задания, технических условий и т.п.), в соответствии с которыми выполняются работы по созданию, установке и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем</p> <p>З-4 - Показать возможности использования цифровых технологий (создание цифровых двойников) для оптимизации работы по созданию, установке и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем</p> <p>П-1 - Самостоятельно составить план работ в целом по этапам создания, установки и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем либо отдельных этапов этой работы</p> <p>П-2 - Провести контроль выполнения заданий с учетом соответствия регламентам, срокам исполнения и материальным затратам</p> <p>У-1 - Обосновать детальный план проведения работ по созданию, установке и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем</p> <p>У-2 - Анализировать задания, распределять и объяснять их работникам коллектива при</p>	
--	---	--

	<p>выполнении работ по созданию, установке и модернизации оборудования, технологических процессов и информационных систем</p> <p>У-3 - Оценивать исполнение работ по созданию, установке и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем на соответствие регламентам</p> <p>У-4 - Использовать при необходимости техники цифрового моделирования при выполнении работ по созданию, установке и модернизации технологического оборудования, технологических процессов и информационных систем</p>	
<p>ОПК-6 -Способен планировать и организовать работы по эксплуатации технологического оборудования и обеспечению технологических процессов в сфере своей профессиональной деятельности с учетом энерго- и ресурсоэффективност и производственного цикла и продукта</p>	<p>Д-1 - Демонстрировать ответственное отношение к работе, организаторские способности</p> <p>З-1 - Перечислить основные технические параметры и технологические характеристики эксплуатируемого оборудования и реализуемых технологических процессов</p> <p>З-2 - Назвать имеющиеся ограничения режимов эксплуатации оборудования и регламенты технологических процессов</p> <p>З-3 - Объяснить принципы энерго и ресурсосбережения производственного цикла и продукта</p> <p>П-1 - Организовать в соответствии с разработанным утвержденным планом выполнение работ по эксплуатации технологического оборудования и обеспечению технологических процессов в сфере своей профессиональной деятельности</p>	<p>Домашняя работа № 1</p> <p>Домашняя работа № 2</p> <p>Коллоквиум № 1</p> <p>Коллоквиум № 2</p> <p>Коллоквиум № 3</p> <p>Контрольная работа № 1</p> <p>Контрольная работа № 2</p> <p>Лабораторные занятия</p> <p>Лекции</p> <p>Практические/семинарские занятия</p> <p>Экзамен</p>

	<p>П-2 - Предлагать и аргументированно доказывать целесообразность корректировок параметров эксплуатации оборудования и реализации технологических процессов для повышения уровня энерго и ресурсосбережения производственного цикла и продукта</p> <p>У-1 - Технически грамотно формулировать задания по эксплуатации технологического оборудования и обеспечению технологических процессов с учетом имеющихся ограничений режимов эксплуатации оборудования и регламенты технологических процессов</p> <p>У-2 - Оценивать ход эксплуатации технологического оборудования и реализации технологических процессов на основании визуального анализа и показаний контрольно-измерительной аппаратуры</p> <p>У-3 - Обоснованно корректировать ход эксплуатации технологического оборудования и реализации технологических процессов, добиваясь повышения уровня энерго и ресурсосбережения производственного цикла и продукта</p>	
--	--	--

3. ПРОЦЕДУРЫ КОНТРОЛЯ И ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ В РАМКАХ ТЕКУЩЕЙ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ МОДУЛЯ В БАЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЕ (ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА БРС)

3.1. Процедуры текущей и промежуточной аттестации по дисциплине

1. Лекции: коэффициент значимости совокупных результатов лекционных занятий – 0.60

Текущая аттестация на лекциях	Сроки – семестр, учебная неделя	Максимальная оценка в баллах
<i>контрольная работа 1. Расчет динамики роста единичного зародыша</i>	3,18	50
<i>контрольная работа 2. Динамика контактного вытеснения металлов</i>	3,18	50
Весовой коэффициент значимости результатов текущей аттестации по лекциям – 0.40		
Промежуточная аттестация по лекциям – экзамен		
Весовой коэффициент значимости результатов промежуточной аттестации по лекциям – 0.60		
2. Практические/семинарские занятия: коэффициент значимости совокупных результатов практических/семинарских занятий – 0.20		
Текущая аттестация на практических/семинарских занятиях	Сроки – семестр, учебная неделя	Максимальная оценка в баллах
<i>домашняя работа 1. Расчет динамики роста дендритного осадка при гальваностатическом электролизе</i>	3,18	50
<i>домашняя работа 2. Расчет распределения по радиусам вершин дендритов</i>	3,18	50
Весовой коэффициент значимости результатов текущей аттестации по практическим/семинарским занятиям– 1.00		
Промежуточная аттестация по практическим/семинарским занятиям–нет		
Весовой коэффициент значимости результатов промежуточной аттестации по практическим/семинарским занятиям– 0.00		
3. Лабораторные занятия: коэффициент значимости совокупных результатов лабораторных занятий –0.20		
Текущая аттестация на лабораторных занятиях	Сроки – семестр, учебная неделя	Максимальная оценка в баллах
<i>Отчет по ЛР3</i>	3,18	5
<i>Отчет по ЛР2</i>	3,18	5
<i>Отчет по ЛР1</i>	3,18	5
<i>ЛР3. Динамика роста дендритных осадков металлов при контактом вытеснении из раствора</i>	3,18	20
<i>ЛР2. Динамика развития дендритных осадков в тонком слое электролита</i>	3,18	20
<i>ЛР1. Динамика роста дендритных осадков металлов в гальваностатических условиях</i>	3,18	30
<i>коллоквиум 3. Контактное вытеснение металлов, термодинамическая возможность протекания процесса. Динамика процесса цементации. Определение экспериментального значения ЭДС цементации</i>	3,18	5
<i>коллоквиум 2. Фрактальная размерность. Определение структурных характеристик дендритных осадков металлов. Аппаратурное оформление электролиза в тонком слое электролита</i>	3,18	5

<i>коллоквиум 1. Хроновольтамперометрия. Определение предельной стационарной плотности тока, кинетических параметров электродных процессов. Аппаратурное оформление гальваностатического электролиза</i>	3,18	5
Весовой коэффициент значимости результатов текущей аттестации по лабораторным занятиям -1.00		
Промежуточная аттестация по лабораторным занятиям –нет Весовой коэффициент значимости результатов промежуточной аттестации по лабораторным занятиям – 0.00		
4. Онлайн-занятия: коэффициент значимости совокупных результатов онлайн-занятий –не предусмотрено		
Текущая аттестация на онлайн-занятиях	Сроки – семестр, учебная неделя	Максимальная оценка в баллах
Весовой коэффициент значимости результатов текущей аттестации по онлайн-занятиям -не предусмотрено		
Промежуточная аттестация по онлайн-занятиям –нет Весовой коэффициент значимости результатов промежуточной аттестации по онлайн-занятиям – не предусмотрено		

3.2. Процедуры текущей и промежуточной аттестации курсовой работы/проекта

Текущая аттестация выполнения курсовой работы/проекта	Сроки – семестр, учебная неделя	Максимальная оценка в баллах
Весовой коэффициент текущей аттестации выполнения курсовой работы/проекта– не предусмотрено		
Весовой коэффициент промежуточной аттестации выполнения курсовой работы/проекта– защиты – не предусмотрено		

4. КРИТЕРИИ И УРОВНИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ МОДУЛЯ

4.1. В рамках БРС применяются утвержденные на кафедре/институте критерии (признаки) оценивания достижений студентов по дисциплине модуля (табл. 4) в рамках контрольно-оценочных мероприятий на соответствие указанным в табл.1 результатам обучения (индикаторам).

Таблица 4

Критерии оценивания учебных достижений обучающихся

Результаты обучения	Критерии оценивания учебных достижений, обучающихся на соответствие результатам обучения/индикаторам
Знания	Студент демонстрирует знания и понимание в области изучения на уровне указанных индикаторов и необходимые для продолжения обучения и/или выполнения трудовых функций и действий, связанных с профессиональной деятельностью.
Умения	Студент может применять свои знания и понимание в контекстах, представленных в оценочных заданиях, демонстрирует освоение умений на уровне указанных индикаторов и необходимых для

	продолжения обучения и/или выполнения трудовых функций и действий, связанных с профессиональной деятельностью.
Опыт /владение	Студент демонстрирует опыт в области изучения на уровне указанных индикаторов.
Другие результаты	Студент демонстрирует ответственность в освоении результатов обучения на уровне запланированных индикаторов. Студент способен выносить суждения, делать оценки и формулировать выводы в области изучения. Студент может сообщать преподавателю и коллегам своего уровня собственное понимание и умения в области изучения.

4.2 Для оценивания уровня выполнения критериев (уровня достижений обучающихся при проведении контрольно-оценочных мероприятий по дисциплине модуля) используется универсальная шкала (табл. 5).

Таблица 5

Шкала оценивания достижения результатов обучения (индикаторов) по уровням

Характеристика уровней достижения результатов обучения (индикаторов)				
№ п/п	Содержание уровня выполнения критерия оценивания результатов обучения (выполненное оценочное задание)	Шкала оценивания		
		Традиционная характеристика уровня		Качественная характеристика уровня
1.	Результаты обучения (индикаторы) достигнуты в полном объеме, замечаний нет	Отлично (80-100 баллов)	Зачтено	Высокий (В)
2.	Результаты обучения (индикаторы) в целом достигнуты, имеются замечания, которые не требуют обязательного устранения	Хорошо (60-79 баллов)		Средний (С)
3.	Результаты обучения (индикаторы) достигнуты не в полной мере, есть замечания	Удовлетворительно (40-59 баллов)		Пороговый (П)
4.	Освоение результатов обучения не соответствует индикаторам, имеются существенные ошибки и замечания, требуется доработка	Неудовлетворительно (менее 40 баллов)	Не зачтено	Недостаточный (Н)
5.	Результат обучения не достигнут, задание не выполнено	Недостаточно свидетельств для оценивания		Нет результата

5. СОДЕРЖАНИЕ КОНТРОЛЬНО-ОЦЕНОЧНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ МОДУЛЯ

5.1. Описание аудиторных контрольно-оценочных мероприятий по дисциплине модуля

5.1.1. Лекции

Самостоятельное изучение теоретического материала по темам/разделам лекций в соответствии с содержанием дисциплины (п. 1.2. РПД)

5.1.2. Практические/семинарские занятия

Примерный перечень тем

1. Моделирование динамики развития дендритного осадка в гальваностатических условиях при разных условиях электролиза

2. Расчет распределения дендритного осадка по радиусам вершин дендритов

3. Расчет потенциала цементации в различных условиях

4. Моделирование динамики роста единичного зародыша

Примерные задания

На практических занятиях студенты выполняют моделирование процессов получения дендритных осадков при контактном вытеснении металлов, при гальваностатическом электролизе. Моделируют рост единичного зародыша на инертной подложке. Выполняют расчет по радиусам вершин дендритов.

Работы студенты выполняют в командах.

Расчет динамики роста дендритного осадка в потенциостатических условиях

1. Описание процесса

Широко используемые в порошковой металлургии металлические порошки получают, как правило, в процессе гальваностатического электролиза при включении тока, превышающего в несколько (K_n) раз предельный ток $I_{гр}$.

Дендритный осадок при гальваностатическом электролизе развивается с изменяющейся скоростью: быстрое удлинение дендритов при включении тока постепенно замедляется. Снижение скорости удлинения сопровождается изменением формы вершин дендритов фронта роста осадка с тонкой игольчатой в начале электролиза на массивную глобулярную при длительной кристаллизации. Таким образом, при гальваностатическом электролизе кристаллизуется дендритный осадок, который при обработке его после электролиза даст полидисперсный порошок. Кроме этого массивные глобулы срстаются друг с другом и образуют плотную корку компактного металла (если речь идет о меди). Такой осадок не может быть удален простым встряхиванием катодной штанги. Наросшие шишки приходится срубать вручную топором из нержавеющей стали. Срубленные сростки возвращают на переплавку на стадию огневого рафинирования, что повышает и без того высокий расход электроэнергии и не способствует ресурсосбережению.

Потенциостатический режим отличается постоянной скоростью удлинения дендритов, возрастающей при повышении заданного перенапряжения, но не изменяющегося во времени. Это приводит к получению дендритов постоянной формы и неизменным радиусом их вершин, определяемой заданным перенапряжением, то есть к получению

монодисперсного дендритного осадка и прямому управлению структурой получаемого продукта.

Однако при включении постоянного перенапряжения, отвечающего области предельного тока, около поверхности электрода создаются предельные условия, при которых $c_{M(z^+)}/x=0$ мгновенно оказывается равной нулю (рис. 1).

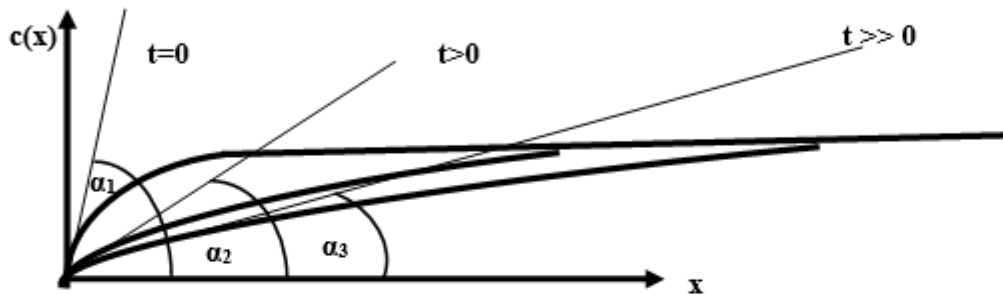


Рис. 1. Распределение концентрации разряжающихся ионов металла около поверхности электрода во времени в условиях полного диффузионного контроля

Полное обеднение ионами металла приэлектродного пространства со временем постепенно снимается, однако в момент включения тока тангенс угла наклона α $\frac{\partial c}{\partial x}(x=0)$ стремится к бесконечности (рис. 1). Согласно первому закону Фика эта производная определяет плотность тока в момент включения тока $i_{t=0}$: $i_{t=0} = zFD \frac{\partial c}{\partial x}(x=0)$. Это означает, что в момент включения токовой нагрузки ток на электролизере может достигать очень больших значений. Такой режим работы неприемлем для существующих источников питания, в связи с чем потенциостатический режим электролиза в практике получения порошков не применяется. Со временем диффузионный слой

достигает своего стационарного значения 10^{-4} м, а ток снижается, пока не становится заметным развитие катодной поверхности вследствие роста дендритного осадка. Ток поднимается снова (рис. 2).

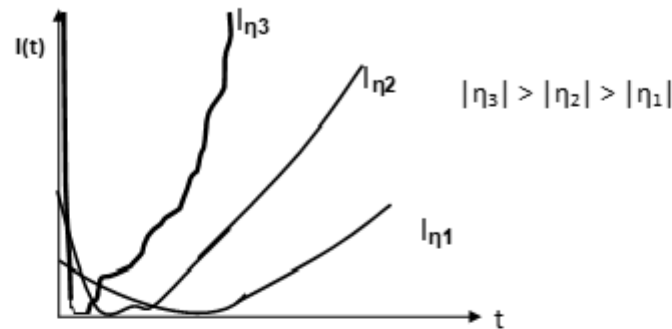


Рис. 2. Изменение тока во времени в процессе потенциостатической кристаллизации дендритного осадка

Модельное описание потенциостатического роста дендритного осадка сделано на примере кристаллизации цинка из цинкатного раствора. Динамика развития осадка меняется во времени (1):

$$\frac{y - y_0}{i_0 u} + \frac{r \exp\left(\frac{\alpha z F}{R T} \eta\right)}{i_{\text{пр}} u} \ln \frac{y}{y_0} = \frac{V}{z F} t. \quad (1)$$

При этом y – высота дендрита; y_0 – высота начальной неровности поверхности; r – радиус вершины дендрита, i_0 и α – плотность тока обмена и коэффициент переноса восстановления металла; u – постоянная, определяемая заданным перенапряжением η (2):

$$u = \exp\left(\frac{\alpha z F}{R T} \eta\right) - \exp\left(\frac{2 \gamma V}{R T r_B}\right) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{R T} \eta\right). \quad (2)$$

В уравнение входят γ – удельная свободная поверхностная энергия границы раздела фаз (0,15 Дж/м²) и мольный объем металла $V=M/\rho$.

В разные промежутки времени длина дендритов (1) определяется разными слагаемыми. Дендриты, развивающиеся из винтовых дислокаций, могут заметное время оставаться невидимыми; рост их определяется вторым слагаемым уравнения (1). Период невидимого удлинения дендритов называют инкубационным. За ним следует период видимого линейного удлинения дендритов, описываемый уравнением (1) с исключенным вторым слагаемым.

ЗАДАНИЕ

По имеющимся экспериментальным данным рассчитать динамику роста дендритов металла в потенциостатическом режиме электролиза.

РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РОСТА ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

1. Описание процесса

Широко используемые в порошковой металлургии металлические порошки получают, как правило, в процессе гальваностатического электролиза при включении тока, превышающего в несколько (K_n) раз предельный ток $I_{гр}$.

Дендритный осадок при гальваностатическом электролизе развивается с изменяющейся скоростью: быстрое удлинение дендритов при включении тока постепенно замедляется. Снижение скорости удлинения сопровождается изменением формы вершин дендритов фронта роста осадка с тонкой игольчатой в начале электролиза на массивную глобулярную при длительной кристаллизации. Массивные глобулы срастаются друг с другом и образуют плотную корку компактного металла (если речь идет о меди). Такой осадок не может быть удален простым встряхиванием катодной штанги. Наросшие

шишки приходится срубать вручную топором из нержавеющей стали. Срубленные сростки возвращают на переплавку на стадию огневой рафинировки, что повышает и без того высокий расход электроэнергии и не способствует ресурсосбережению.

Потенциостатический режим отличается постоянной скоростью удлинения дендритов, возрастающей при повышении заданного перенапряжения, но не изменяющегося во времени. Это приводит к получению дендритов постоянной формы и неизменным радиусом их вершин, определяемой заданным перенапряжением, то есть к получению монодисперсного дендритного осадка и прямому управлению структурой получаемого продукта.

Однако при включении постоянного перенапряжения, отвечающего области предельного тока, около поверхности электрода создаются предельные условия, при которых $c_{MeZ^+}|_{x=0}$ мгновенно оказывается равной нулю (рис.1)

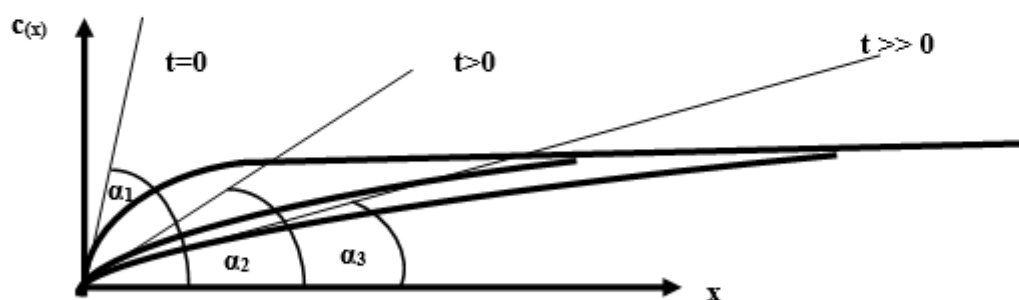


Рис. 1. Распределение концентрации восстанавливающихся ионов около поверхности катода во времени при задании перенапряжения η .

Полное обеднение ионами металла приэлектродного пространства постепенно снимается во времени, однако в момент включения тока тангенс угла наклона $\alpha: \frac{\partial c}{\partial x}(x=0)$ стремится к бесконечности (рис. 1). Согласно первому закону Фика эта производная определяет плотность тока в момент

включения тока $i_{t=0} = zFD \frac{\partial c}{\partial x}(x=0)$. Это означает, что в момент включения токовой нагрузки ток на электролизере может достигать очень больших значений. Такой режим работы неприемлем для существующих источников питания, в связи с чем потенциостатический режим электролиза в практике получения порошков не применяется. Со временем диффузионный слой достигает своего стационарного значения 10^{-4} м, а ток снижается, пока не становится заметным развитие катодной поверхности вследствие роста дендритного осадка. Ток поднимается снова.

Таким образом, гальваностатический режим обеспечивает легкое управление токовой нагрузкой, но приводит к получению полидисперсного дендритного осадка, способного к сообразованию и срастанию крупных гладких глобул, чрезвычайно затрудняющий съем осадка с катода и приводящий к выводу из строя катодных стержней и повышенному выходу в брак плотных глобул чистой меди.

Потенциостатический режим обеспечивает получение монодисперсного рыхлого продукта, легко снимаемого с катода, однако его использование связано с недопустимыми бросками токовой нагрузки, неприемлемыми при работе с имеющимися источниками тока.

Причиной зарастания катодных стержней плотными гладкими глобулами металла является снижение габаритной плотности тока на фронте роста катода вплоть до снятия диффузионных ограничений. Избежать снижения габаритной плотности тока на растущем осадке невозможно, однако параллельно с ростом толщины (высоты) слоя дендритов на катоде «у» можно плавно повышать токовую нагрузку, что вполне допустимо для источников тока. В этом и состоит идея гальванодинимического режима электроосаждения дендритного осадка металла. Если повышение токовой нагрузки при электролизе согласуется с развитием площади фронта роста осадка, то на поверхности электрода создаются условия, приближающиеся к потенциостатическим

2. Модельное описание динамики роста дендритов в гальванодинамическом режиме

Идея метода строится практически на тех же началах, что и гальваностатический режим.

1. Ток распределяется по полусферическим вершинам радиусом r_B , которые располагаются с плотностью N , m^{-2} на фронте роста осадка.

2. Ток при этом линейно возрастает во времени от начального значения $I_{нач}$ со скоростью b A/c .

3. При высоте погруженной в электролит части катодного стержня H габаритная плотность тока выглядит как (1):

$$i_{ГДБ} = \frac{I_{нач} + bt}{\pi(d_0 + 2y)H} \quad (1)$$

а плотность тока i_B на полусферической вершине составит i_B :

$$i_B = \frac{i_{ГДБ}}{2\pi N r_B^2} \quad (2)$$

Пользуясь законом Стефана, находим выражение для скорости удлинения дендритов:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} i_B = \frac{V}{zF} \frac{I_{нач} + bt}{2\pi^2(d_0 + 2y)H \cdot N r_B^2} \quad (3)$$

Это позволяет после разделения переменных провести интегрирование в пределах от 0 до t и от y_0 до y , где y – высота начальной неровности поверхности.

Задание

1. Получить в явном виде зависимость $y(t)$ интегрированием уравнения (3). После разделения переменных получим

$$(d_0 + 2y)dy = \frac{V}{zF \cdot 2\pi^2 H \cdot N r_B^2} (I_{нач} + bt)dt \quad (4)$$

Результат интегрирования:

$$d_0 y - d_0 y_0 + y^2 - y_0^2 = \frac{V}{zF \cdot 2\pi^2 H \cdot N r_B^2} \left(I_{нач} t + \frac{bt^2}{2} \right) \quad (5)$$

$$d_0 y + y^2 - B = \frac{V}{zF \cdot 2\pi^2 H \cdot Nr_B^2} \left(I_{\text{НАЧ}} t + \frac{bt^2}{2} \right), \quad (6)$$

где $B = y_0^2 + d_0 y_0 = \text{const}$.

Определение Nr_B^2 , N и r_B

Если Nr_B^2 не меняется во времени, то левая часть уравнения (6) линейно связана со скобками правой части уравнения (6). Значение Nr_B^2 находится из тангенса

Полученной в опыте прямолинейной зависимости.

Если Nr_B^2 во времени меняется, то

$$zF \cdot 2\pi^2 H \cdot Nr_B^2 = \frac{V}{(d_0 + y^2 - B)} \left(I_{\text{НАЧ}} t + \frac{bt^2}{2} \right) \quad (7)$$

и

$$Nr_B^2(t) = \frac{V}{zF \cdot 2\pi^2 H (d_0 y + y^2 - B)} \left(I_{\text{НАЧ}} t + \frac{bt^2}{2} \right) \quad (8)$$

При установленном значении B можно найти изменение $Nr_B^2(t)$ и затем рассчитать по отдельности $N(t)$ и $r_B(t)$.

Далее можно найти и распределение осадка по r_B , и по N , а значит говорить о крупности частиц порошка после электролиза, и о его дендритности и текучести.

Задание:

1. Провести интегрирование, найти путь определения $Nr_B^2(t)$, $N(t)$ и $r_B(t)$.

2. По данным проведенного эксперимента при $I = I_{\text{НАЧ}} + bt$ получить характеристику дендритного осадка.

РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РОСТА ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

1. Описание процесса

Широко используемые в порошковой металлургии металлические порошки получают, как правило, в процессе гальваностатического электролиза при включении тока, превышающего в несколько (K_i) раз предельный ток $I_{гр}$.

Дендритный осадок при гальваностатическом электролизе развивается с изменяющейся скоростью: быстрое удлинение дендритов при включении тока постепенно замедляется. Снижение скорости удлинения сопровождается изменением формы вершин дендритов фронта роста осадка с тонкой игольчатой в начале электролиза на массивную глобулярную при длительной кристаллизации. Массивные глобулы срстаются друг с другом и образуют плотную корку компактного металла (если речь идет о меди). Такой осадок не может быть удален простым встряхиванием катодной штанги. Наросшие шишки приходится срубать вручную топором из нержавеющей стали. Срубленные сростки возвращают на переплавку на стадию огневого рафинирования, что повышает и без того высокий расход электроэнергии и не способствует ресурсосбережению.

Потенциостатический режим отличается постоянной скоростью удлинения дендритов, возрастающей при повышении заданного перенапряжения, но не изменяющегося во времени. В течение некоторого периода форма дендритов меняется мало. Использовать цилиндрический электрод с исходным диаметром d_0 при исследовании такого осадка, как правило, не удастся. Согласно модельным представлениям [1] рост направленных в сторону поступления ионов металлов древообразных кристаллов (дендритов) увеличивает видимый диаметр цилиндрического электрода с осадком (d_0+2y) , но не меняет его форму. Меняющуюся во времени высоту слоя дендритного осадка обозначаем y . При высоте

электрода Н и заданном токе I с удлинением дендритов габаритная плотность тока i_r на боковой поверхности стержня снижается:

$$i_r = \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)H} \quad (1)$$

В условиях глубоких диффузионных ограничений ($I \gg I_{\text{пр}}$) осаждение металла вытесняется на вершины растущих дендритов, имеющих малый радиус кривизны r_B . Развивающиеся дендриты (вершины стволов и примыкающие к ним вершины боковых ответвлений) образуют фронт роста осадка, на единице площади которого находится, таким образом, N вершин радиусом r_B .

Плотность тока на вершине дендрита i_B рассчитывается согласно (2):

$$i_B = \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)H \cdot 2\pi r_B^2 N} \quad (2)$$

где $2\pi r_B^2 N$ – площадь развивающихся вершин на единице площади фронта роста дендритного осадка.

2. Задачи практической работы:

1. На основе имеющихся экспериментальных данных определить закономерность изменения структурной характеристики дендритного осадка Nr_B^2 в процессе его кристаллизации в гальваностатических условиях.

2. Используя известные кинетические (i_0 , α), $\eta(t)$ и диффузионные (D , δ) характеристики для ионов металла, рассчитать изменение во времени $r_B(t)$ и $N(t)$.

3. Рассчитать распределение осадка по радиусам вершин дендритов $\alpha_{r_B} = f(r_B)$.

4. Сделать заключение об ожидаемой крупности частиц порошка и о его прессуемости и текучести по $\alpha_{Nj} = f(N)$.

Ограничение изложенных представлений о кристаллизации дендритного осадка состоит в том, что при условии $I \gg I_{\text{пр}}$ задаваемый ток I может быть перенесен через границу фаз без изменения профиля

поверхности электрода только в течение переходного времени t . После этого потенциал электрода резко смещается в область более электроотрицательных значений. Вследствие этого при электролизе из водного раствора в катодный процесс включается побочная реакция: выделение водорода. Это ограничение преодолевается тем, что доля участия водорода в катодном процессе относительно невелика.

Интенсивное выделение водорода сразу после переходного времени усиливает конвективную доставку ионов металла к электроду, так что выход по току дендритного осадка остается высоким и может быть принят равным 90% (по согласованию с преподавателем).

2. Вывод уравнения, описывающего зависимость $y(t)$ с учетом неизбежной начальной неровности поверхности электрода y_0 .

Вывод связан с законом Стефана (дифференциальной формой закона Фарадея):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} i_n \quad (3)$$

где $V=M/\rho$ – мольный объем кристаллизующегося металла, ρ – его плотность.

Согласно соотношению (3) скорость продвижения границы раздела фаз «вершины фронта роста /раствор» пропорциональна скорости электрохимической кристаллизации металла на границе фаз.

Подставляем соотношение (2) в уравнение (3) и получаем закон, управляющий ростом дендритного осадка при неизменной величине заданного тока I :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} \frac{I}{\pi (d_0 + 2y)H \cdot 2\pi Nr_n^2} \quad (4)$$

Задание:

1. Провести интегрирование уравнения (4) в пределах от 0 до t и от y_0 до y , где y_0 – высота начальной неровности поверхности.
2. Наметить путь определения высоты начальной неровности поверхности y_0 по экспериментальным данным $y(t)$.
3. Поискать путь определения параметра $N_{гв}^2$ по опытным данным $y(t)$.

LMS-платформа – не предусмотрена

5.1.3. Лабораторные занятия

Примерный перечень тем

1. Динамика роста дендритных осадков металлов в гальваностатических условиях
2. Динамика развития дендритных осадков в тонком слое электролита
3. Динамика роста дендритных осадков металлов при контактном вытеснении из раствора

LMS-платформа – не предусмотрена

5.2. Описание внеаудиторных контрольно-оценочных мероприятий и средств текущего контроля по дисциплине модуля

Разноуровневое (дифференцированное) обучение.

Базовый

5.2.1. Контрольная работа № 1

Примерный перечень тем

1. Расчет динамики роста единичного зародыша. Влияние параметров электролиза и состава электролита

Примерные задания

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ ЗАРОДЫША ПРИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Перенос тока через межфазную границу осуществляется по нескольким параллельным путям: заряжается двойной электрический слой, образуются зародыши, они увеличиваются в размерах в ходе роста.

Возможность получения мелкокристаллического осадка металла связана с обеспечением высокой скорости зародышеобразования. При этом заданный ток непрерывно перераспределяется по указанным параллельным процессам. В ходе электролиза вклад их в интенсивность суммарной реакции меняется (рис. 1). Катодное перенапряжение растет по мере накопления адатомов на поверхности электрода. Критическое накопление адатомов при гальваностатическом режиме приводит к образованию зародыша и снижению перенапряжения, что должно сказаться на скорости развития зародышей.

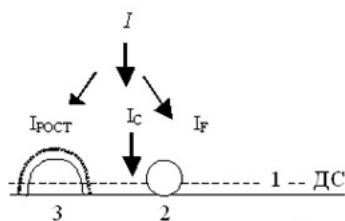


Рис. 1. Распределение тока на границе раздела фаз: 1 – зарядка двойного слоя ДС; 2 – накопление адатомов I_f ; 3 – рост образовавшихся зародышей

Основные соотношения расчетов, примеры решения

Бестоковый потенциал криволинейной поверхности радиусом r сдвинут в область отрицательных значений на величину, обратную радиусу, так что эффективное перенапряжение на поверхности малого радиуса кривизны меньше перенапряжения на плоскости на величину $2\gamma V/(zFr)$. Кристаллизация на поверхности раздела фаз одного зародыша может быть представлена эквивалентной схемой границы раздела фаз (рис. 2).

Согласно закону Кирхгофа токи параллельно протекающих процессов складываются:

$$i = i_{ДС} + i_{АД} + i_{РОСТ}$$

что приводит к соотношению

$$i_{ДС} + i_{АД} = i - i_{РОСТ} \quad (1)$$

При этом адсорбционная емкость, связанная с накоплением адатомов при кристаллизации, описывается соотношением

$$C_{АД} = \frac{(zF)^2}{RT} \bar{c} \cdot \exp\left(\frac{zF}{RT} \eta\right), \quad (2)$$

в котором \bar{c} – равновесная концентрация адатомов на металле.

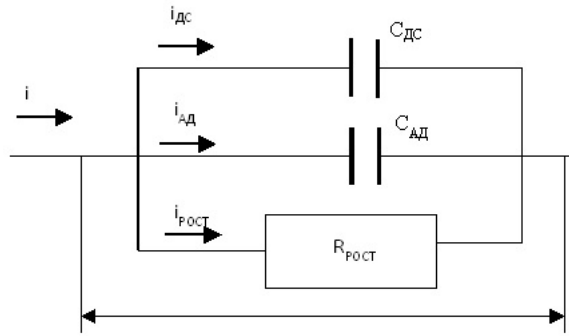


Рис. 2. Эквивалентная схема границы раздела фаз при кристаллизации

Зародыши увеличиваются в размере со скоростью $i_{РОСТ}$:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V}{zF} i_{РОСТ}, \quad (3)$$

определяемой выражением

$$i_{РОСТ} = \frac{\eta_r}{R_{\Sigma}}, \quad (4)$$

в котором R_{Σ} – сумма сопротивлений переноса заряда $RT/(zFi_0)$ и омического сопротивления l/κ , где κ – удельная электропроводность раствора. Такое описание приводит к системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{d\eta}{dt} = \frac{i - \frac{2\gamma V}{zFr} \frac{\eta - \frac{2\gamma V}{zFr}}{\frac{RT}{zF i_0} + \frac{r}{\kappa}}}{C_{ДС} + \frac{(zF)^2}{RT} c \cdot \exp\left(\frac{zF}{RT} \eta\right)}, \\ \frac{dr}{dt} = \frac{V}{zF} \frac{\eta - \frac{2\gamma V}{zFr}}{\frac{RT}{zF i_0} + \frac{r}{\kappa}}. \end{cases} \quad (5)$$

в которую входит $C_{ДС}$ – емкость двойного слоя.

Расчет динамики зарождения и роста зародыша проводится численным интегрированием системы (5) методом Рунге-Кутты. Задача решения состоит в том, чтобы при заданной рабочей плотности тока i путем численного расчета определить изменения во времени основных характеристик процесса: скорости роста зародыша $r(t)$, катодного перенапряжения $\eta(t)$, а также поверхностной концентрации адатомов $c_{Ад}(t)$.

Выполнение работы состоит в формулировании используемых констант, исходных данных, связанных с особенностями изучаемых систем, формулированием основного расчетного уравнения и отысканием искомых зависимостей.

В терминах пакета Mathcad задача содержит две неизвестные – радиус зародыша $r(y_0)$ и перенапряжение $\eta(y_1)$. Ниже представлены начальные условия, сформулированные в Mathcad'e.

$$y := \begin{pmatrix} 10^{-6} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Первая строка матрицы – начальная неровность поверхности, вторая – начальное перенапряжение, равное нулю.

С помощью числа Авогадро изменяют масштаб расчета, переходя от молей к количеству атомов, так что используемая в расчете система уравнений несколько меняется (ниже).

$$D(t, y) := \begin{bmatrix} \frac{v}{(z \cdot e)} \cdot \frac{y_1 - \frac{2 \cdot \sigma \cdot v}{(z \cdot e \cdot y_0)}}{\left(\frac{y_0}{\kappa}\right) + \frac{1}{(f \cdot i_0)}} \\ i - \frac{y_1 - \frac{2 \cdot \sigma \cdot v}{(z \cdot e \cdot y_0)}}{\left(\frac{y_0}{\kappa}\right) + \frac{1}{(f \cdot i_0)}} \\ \frac{1}{(Cd + z \cdot e \cdot f \cdot Go \cdot \exp(f \cdot y_1))} \end{bmatrix}$$

Первое уравнение фиксирует, что перенапряжение определяется омическим контролем к зародышу и перенапряжением перехода. Второе – проходящий через границу фаз ток расходуется на зарядку двойного слоя и на накопление адатомов. Слева – производные по времени: радиуса зародыша и перенапряжения.

Программа расчета запускается оператором $Z:=rkfixed(y, 0, 0.3, 21, D)$.

Получаемые результаты расчета представлены в пакете в виде графиков или матриц.

Пример 1. Провести сравнение процесса зародышеобразования и развития зародышей серебра и меди при двух значениях рабочей плотности тока.

После формулирования используемых констант фиксируются заданные условия: плотности тока 0,05 и 0,12 А/см².

Полученные результаты представлены, например, для кристаллизации серебра (рис. 3).

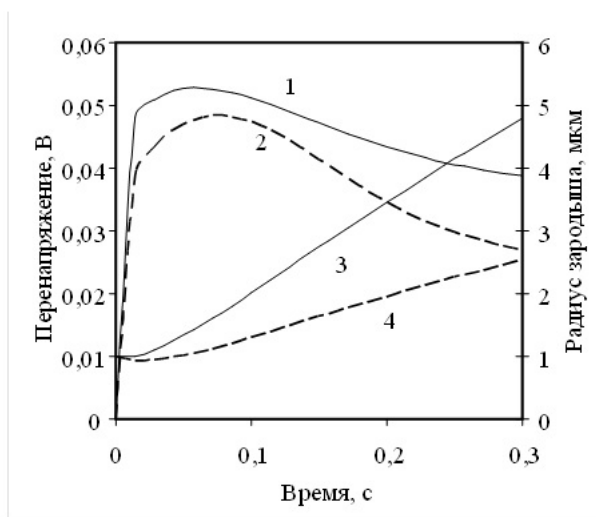


Рис. 3. Динамика изменения перенапряжения (1, 2) и роста зародыша серебра (3, 4) в зависимости от заданной плотности тока i , A/cm^2 , в выбранном электролите: i , A/cm^2 : 1, 3 – 0,12; 2, 4 – 0,05

Хорошо видно, что чем выше заданный ток, тем быстрее накапливаются адатомы и выше максимум перенапряжения и тем быстрее увеличивается размер зародыша.

Электрокристаллизация меди должна иметь другую динамику развития зародышей даже в силу различия физических характеристик металлов: мольных масс и мольных объемов значений удельных поверхностных энергий и пр. Действительно, несмотря на сохранение общих закономерностей (рост перенапряжения при включении тока вплоть до максимума, задержка развития зародыша до момента достижения максимального перенапряжения, ускоренное развитие зародышей при включении повышенной плотности тока), скорости изменения как перенапряжения, так и размера зародыша существенно различны для двух изучаемых металлов (рис. 4).

Так, максимум катодного перенапряжения при включении тока достигается гораздо быстрее, чем при осаждении меди; при этом перенапряжение после максимума снижается тоже очень быстро. Связано это с быстрым ростом зародыша серебра, потребляющего накопленные до этого адатомы.

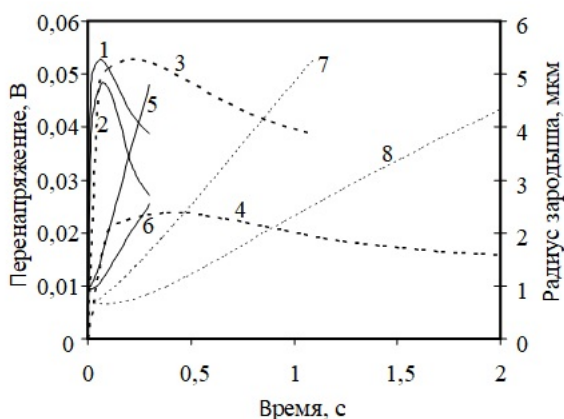


Рис. 4. Сравнение динамики зародышеобразования и развития зародышей серебра и меди при гальваностатическом электролизе. Условия расчетов:

- 1 – 4 – зависимости $\eta(t)$; 5 – 8 – изменение радиуса зародышей;
- 1, 2 – $\eta(t)$ для Ag при рабочей плотности тока 0,12 (1) и 0,05 (2) (A/cm^2);
- 3, 4 – $\eta(t)$ для меди при рабочей плотности тока 0,12 (3) и 0,05 (4) (A/cm^2);
- 5, 6 – радиус зародышей серебра, мкм, при плотности тока 0,12 (5) и 0,05 (6) (A/cm^2);
- 7, 8 – радиус зародышей меди, мкм, при плотности тока 0,12 (7) и 0,05 (8) (A/cm^2)

Варианты заданий

Варианты заданий по расчету динамики зародышеобразования приведены в табл. 1. Решение необходимо выполнить в ППП MathCAD для следующих условий: $n = -0,49$; $Z = -r_{kfixed}(y, 0, 0,3, 50, D)$ и представить в виде графиков зависимостей перенапряжения и радиуса зародыша от времени при разных условиях.

Таблица 1

Вариант 1			
Установить динамику зародышеобразования для серебра в зависимости от заданной плотности тока i , А/см ² . Известны следующие параметры: плотность серебра $\rho=10,5$ г/см ³ , плотность тока обмена $i_0=0,1$ А/см ² . Начальные условия: перенапряжение $\eta_0=0$, концентрация адатомов серебра $c_{Ад,0}=5,5 \cdot 10^{15}$ см ⁻² = $9,136 \cdot 10^{-9}$ моль/см ² .			
Номер варианта	1	2	3
Заданная плотность тока i , А/см ²	0,05	0,10	0,15
Вариант 2			
Установить динамику зародышеобразования серебра в зависимости от плотности тока обмена металла (природы электролита) i_0 , А/см ² . Известны следующие параметры: плотность серебра $\rho=10,5$ г/см ³ , заданная плотность тока $i=0,05$ А/см ² . Начальные условия: перенапряжение $\eta_0=0$, концентрация адатомов серебра $c_{Ад,0}=5,5 \cdot 10^{15}$ см ⁻² = $9,136 \cdot 10^{-9}$ моль/см ² .			
Номер варианта	1	2	3
Плотность тока обмена серебра i_0 , А/см ²	0,10	0,05	0,01
Вариант 3			
Установить динамику зародышеобразования для цинка в зависимости от заданной плотности тока i , А/см ² . Известны следующие параметры: плотность цинка $\rho=7,13$ г/см ³ , плотность тока обмена $i_0=0,1$ А/см ² . Начальные условия: перенапряжение $\eta_0=0$, концентрация адатомов цинка $c_{Ад,0}=5,5 \cdot 10^{15}$ см ⁻² = $9,136 \cdot 10^{-9}$ моль/см ² .			
Номер варианта	1	2	3
Заданная плотность тока i , А/см ²	0,05	0,10	0,15

LMS-платформа – не предусмотрена

5.2.2. Контрольная работа № 2

Примерный перечень тем

1. Моделирование роста дендритного осадка металла при контактном вытеснении

Примерные задания

Модельное представление контактного осаждения, сопровождаемого выделением водорода

В основу модели процесса цементации положены электрохимические процессы, которые протекают на границе раздела фаз металл-раствор.

Разработка модельных представлений включает в себя следующие стадии:

- 1) описание физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз;
- 2) формулирование математической модели;
- 3) реализация численного решения системы дифференциальных уравнений в ППП;
- 4) проверка выполнимости принятых при построении условий и достоверности, полученных в ходе расчета зависимостей;
- 5) исследование влияния режима цементации и механизма электродных реакций на динамику контактного обмена;
- 6) определение структурных характеристик получаемого дендритного осадка на основе разработанного модельного описания динамики роста цементного осадка.

Физическая модель процесса цементации

Физическая модель основана на представлении о развитии центров кристаллизации осаждающегося металла в дендриты. На рисунке 6 представлена схема границы раздела фаз при цементации.

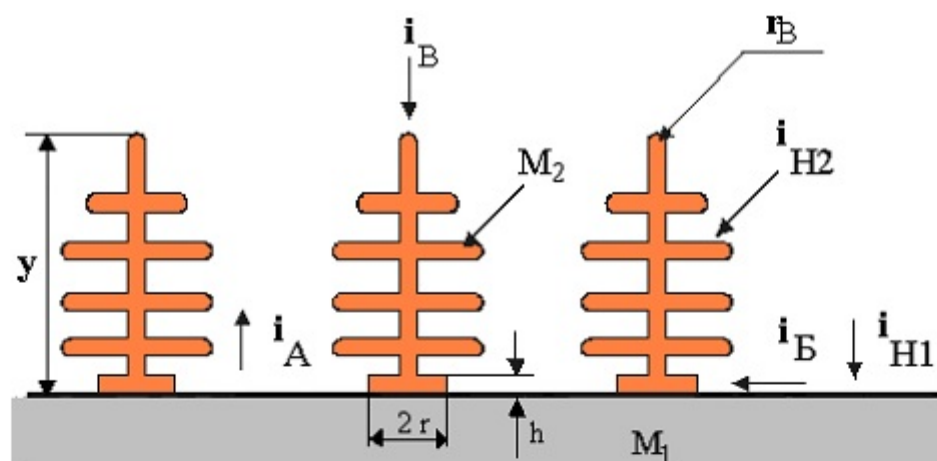


Рис. 6. Схематичное представление границы раздела фаз в процессе цементации, пояснения в тексте

В момент контакта более электроотрицательного металла M_1 с раствором, содержащим ионы металла M_2^{z+} , на единице геометрической поверхности металла M_1 образуется N_0 зародышей, дающих начало развитию в дальнейшем стволов развивающихся дендритов.

Как правило, контактный обмен проводят с металлами, обеспечивающими большое значение электродвижущей силы цементации, поэтому эта реакция начинается в условиях подавляющего диффузионного контроля. Вытесняемый металл осаждается в виде дендритов, образуя слой трехмерного осадка высотой y , м. В условиях жесткого диффузионного контроля на таком электроде процесс восстановления вытесняется на его внешнюю поверхность, образующую фронт роста. Фронт роста составляют вершины стволов дендритов, а также вершины боковых ветвей, которые расположены вблизи вершук дендритов. Радиус их вершин r_B изменяется во времени, пока вершины входят в слой фронта роста. Рост дендритов означает увеличение их высоты – y . При этом смещается и слой фронта роста, а основная масса вершин боковых ветвей попадает в глубину трехмерного осадка. Эта часть металла выполняет в дальнейшем только роль токоподвода к фронту роста, а радиус вершин боковых ветвей этой части металла перестает изменяться. Осаждение металла на вершинах фронта роста

протекает при плотности тока i_B в условиях смешанного контроля и сферическом характере диффузии ионов осаждающегося металла к вершинам.

Глубокие диффузионные ограничения внутри трехмерного электрода являются препятствием к восстановлению металла, однако кристаллическая решетка металла-цементатора, по-видимому, проявляет некоторое ориентирующее действие. Во всяком случае, вытесняемый металл осаждается на поверхности цементатора в виде тонкой пленки – ступени роста высотой h и радиусом r . Распространение этой пленки по поверхности цементатора представлено в физической модели в виде катодного процесса, который протекает на боковой поверхности ступени роста при плотности тока i_B и линейном характере диффузионной доставки ионов осаждающегося металла. Результатом такого процесса является увеличение радиуса r островков плотной пленки вокруг оснований дендритов, что приводит к уменьшению поверхности металла-цементатора, свободной для анодного растворения. Плотность тока растворения металла-цементатора составляет i_A . Кроме этого на поверхности металла-цементатора, не занятой осаждающимся металлом, восстанавливается водород по механизму замедленного разряда (плотность тока i_{H1}). Водород восстанавливается также и на всей развитой поверхности осаждающегося металла с плотностью тока i_{H2} .

В ходе процесса цементации сохраняется баланс по зарядам на единице геометрической поверхности. При этом в хорошо проводящем электролите процесс в целом следует рассматривать как эквипотенциальный.

Математическое описание процесса цементации

Запишем выражения для протекающих процессов в терминах электрохимической кинетики.

Плотность тока восстановления осаждающегося металла:

$$i_B = i_{0,2} \left(1 - \frac{i_B}{i_{\text{преф}}} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} (E - E_{p,2}) \right),$$

с учетом выражения для $i_{\text{прсф}}$

$$i_{\text{прсф}} = \frac{i_{\text{пр}} y}{r_{\text{в}}}$$

Выражение для «боковой» плотности тока:

$$i_{\text{в}} = \frac{z_2 F D C_2 \delta}{(\delta + y) \delta} = \frac{i_{\text{пр}} \delta}{(\delta + y)}$$

Плотность тока растворения металла основы:

$$i_{\text{А}} = i_{0,1} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1) z_1 F}{RT} (E - E_{\text{р1}})\right)$$

Плотность тока восстановления водорода на поверхности металла основы, свободной для анодного растворения:

$$i_{\text{Н1}} = i_{\text{Н1},0} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{Н1}} F}{RT} (E - E_{\text{р,Н1}})\right)$$

Плотность тока восстановления водорода на всей развитой поверхности рыхлого осадка представляет собой

$$i_{\text{Н2}} = i_{\text{Н2},0} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{Н2}} F}{RT} (E - E_{\text{р,Н2}})\right)$$

С учетом представленных выражений и значений площади поверхности, на которых протекают данные процессы, запишем в общем виде баланс по зарядам на единице геометрической поверхности

$$I_{\text{А}} = I_{\text{в}} + I_{\text{в}} + I_{\text{Н1}} + I_{\text{Н2}},$$

и с учетом плотностей тока:

$$i_{\text{А}} (1 - N_0 \pi r^2) = i_{\text{в}} 2 \pi r_{\text{в}}^2 \cdot N + i_{\text{в}} 2 \pi r h N_0 + i_{\text{Н1}} (1 - N_0 \pi r^2) + i_{\text{Н2}} S_{\text{в}} y.$$

где $S_{\text{в}}$ – удельная объемная поверхность осадка.

Выбираем в качестве независимых переменных следующие параметры: y – высота дендрита, r – радиус основания дендрита, $r_{\text{в}}$ – радиус вершин дендрита, $i_{\text{к}}$ – кинетическая плотность тока осаждения металла M_2 , $i_{\text{А}}$ – плотность тока растворения металла-основы, $i_{\text{Н1}}$ – плотность тока восстановления водорода на поверхности металла-цементатора, $i_{\text{Н2}}$ – плотность тока восстановления водорода на всей развитой поверхности

металла-цементатора. Задачей построения модели является составление дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени основных параметров процесса. Полученные производные должны быть выражены через известные величины, а также через выбранные независимые переменные.

Составляем систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = f_1(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \\ \frac{dr}{dt} = f_2(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \\ \frac{dr_B}{dt} = f_3(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \\ \frac{di_k}{dt} = f_4(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \\ \frac{di_A}{dt} = f_5(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \\ \frac{di_{H1}}{dt} = f_6(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \\ \frac{di_{H2}}{dt} = f_7(y, r, r_B, i_k, i_A, i_{H1}, i_{H2}) \end{cases}$$

Методом последовательного дифференцирования уравнений электрохимической кинетики, балансовых соотношений анодного и катодного токов и условия эквипотенциальности поверхности получаем систему дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса цементации во времени.

Используя закон Фарадея, получаем выражения производных по времени для высоты дендритов и радиуса тангенциально распространяющейся пленки:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{z_2 F} i_B.$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V}{z_2 F} i_B.$$

Выражение производной для предельного сферического тока

$$\frac{di_{\text{прсф}}}{dt} = \frac{i_{\text{пр}}}{r_{\text{Б}}} \frac{dy}{dt} - \frac{i_{\text{пр}} y}{r_{\text{Б}}^2} \frac{dr_{\text{Б}}}{dt} = \frac{i_{\text{прсф}}}{y} \frac{dy}{dt} - \frac{i_{\text{прсф}}}{r_{\text{Б}}} \frac{dr_{\text{Б}}}{dt} = \frac{i_{\text{прсф}} V}{yz_2 F} i_{\text{Б}} - \frac{i_{\text{прсф}}}{r_{\text{Б}}} \frac{dr_{\text{Б}}}{dt}.$$

Найдем выражение производных для кинетической плотности тока металла M_2 , анодной плотности тока и плотности тока выделения водорода соответственно на обоих металлах

$$\frac{di_{\text{k}}}{dt} = i_{\text{k}} \left(-\frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} \right) \frac{dE}{dt}.$$

$$\frac{di_{\text{A}}}{dt} = i_{\text{A}} \frac{(1 - \alpha_1) z_1 F}{RT} \frac{dE}{dt}.$$

$$\frac{di_{\text{H1}}}{dt} = -\frac{\alpha_{\text{H1}} F}{RT} i_{\text{H1}} \frac{dE}{dt}.$$

$$\frac{di_{\text{H2}}}{dt} = -\frac{\alpha_{\text{H2}} F}{RT} i_{\text{H2}} \frac{dE}{dt}.$$

Найдем выражение производной для плотности тока на вершинах дендритов

$$\frac{di_{\text{Б}}}{dt} = \frac{i_{\text{k}}}{i_{\text{k}} + i_{\text{прсф}}} \frac{di_{\text{прсф}}}{dt} + \frac{i_{\text{прсф}}}{i_{\text{k}} + i_{\text{прсф}}} \frac{di_{\text{k}}}{dt} - \frac{i_{\text{k}} i_{\text{прсф}}}{(i_{\text{k}} + i_{\text{прсф}})^2} \frac{di_{\text{k}}}{dt} - \frac{i_{\text{k}} i_{\text{прсф}}}{(i_{\text{k}} + i_{\text{прсф}})^2} \frac{di_{\text{прсф}}}{dt}.$$

Затем подставляем производные для предельной сферической и кинетической плотности тока, раскрываем скобки и упрощаем выражение, получаем:

$$\frac{di_{\text{Б}}}{dt} = i_{\text{Б}}^2 \frac{V}{yz_2 F} \left(1 - \frac{i_{\text{Б}}}{i_{\text{k}}} \right) + \frac{i_{\text{Б}}}{r_{\text{Б}}} \left(\frac{i_{\text{Б}}}{i_{\text{k}}} - 1 \right) \frac{dr_{\text{Б}}}{dt} + \frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} i_{\text{Б}} \left(\frac{i_{\text{Б}}}{i_{\text{прсф}}} - 1 \right) \frac{dE}{dt}.$$

Выражение для производной «бокового тока» найдем с учетом того, что $i_{\text{Б}} = \frac{i_{\text{пр}} \delta}{(\delta + y)}$, и получаем:

$$\frac{di_{\text{Б}}}{dt} = -\frac{i_{\text{Б}}}{\delta + y} \frac{V}{z_2 F} i_{\text{Б}}.$$

Используем приведенное выше уравнение баланса токов, дифференцируем по времени его правую и левую часть с учетом того, что $S_{\text{H2}} = S_{\text{W}} \cdot y$, а

$\frac{dS_{\text{H2}}}{dt} = S_{\text{W}} \frac{dy}{dt}$ и, используя выведенные ранее выражения для

$\frac{dr}{dt}, \frac{di_B}{dt}, \frac{dE}{dt}, \frac{di_{H1}}{dt}, \frac{di_{H2}}{dt}$ и $\frac{di_A}{dt}$, получаем после приведения подобных

уравнение, связывающее между собой производные $\frac{dE}{dt}$ и $\frac{dr_B}{dt}$

$$\left(i_A \frac{(1-\alpha_1)z_1F}{RT} \{1 - N_0\pi r^2\} - 2\pi N r_B^2 \frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} i_B \left\{ \frac{i_B}{i_{\text{прсф}}} - 1 \right\} + \frac{F}{RT} S_w \alpha_{\text{H}} i_{\text{H}2} + \frac{(1 - N_0\pi r^2)F}{RT} \alpha_{\text{H}} i_{\text{H}1} \right) \frac{dE}{dt} =$$

$$= 2\pi N r_B^2 i_B \left(2 + \left\{ \frac{i_B}{i_k} - 1 \right\} \right) \frac{dr_B}{dt} - 2\pi N_0 r i_B i_{\text{H}1} \frac{V}{z_2 F} + i_{\text{H}2} S_w i_B \frac{V}{z_2 F} + 2\pi \frac{V}{z_2 F} \left(i_B N_0 \left[r i_A + i_B h - r h \frac{i_B}{\delta + y} \right] + \frac{r_B^2}{y} i_B^2 \cdot N \left(1 - \frac{i_B}{i_k} \right) \right)$$

Вторую связь между dE/dt и dr/dt получаем из условия эквипотенциальности поверхности электрода.

На основе положения об эквипотенциальности поверхности электрода приравняем потенциалы растворения металла-цементатора и восстановления более положительного металла на вершинах дендритов, используя условие $E_1 = E_B$.

Раскроем выражения для этих потенциалов:

$$E_{p,1} + \frac{RT}{(1-\alpha_1)z_1F} \ln \frac{i_A}{i_{0,1}} = E_{p,2} - \frac{RT}{\alpha_2 z_2 F} \ln \frac{i_B}{i_{0,2}} + \frac{RT}{\alpha_2 z_2 F} \ln \left(1 - \frac{i_B}{i_{\text{прсф}}} \right).$$

Затем продифференцируем это выражение по всем переменным, раскрывая скобки, подставляя выражения для производных, и приводя подобные. В результате получаем выражение:

$$\left[1 - \frac{i_{\text{прсф}}}{(i_{\text{прсф}} - i_B)} \left\{ \frac{(i_{\text{прсф}} - i_B)}{i_{\text{прсф}}} \right\} \right] \frac{dE}{dt} + \frac{RT}{\alpha_2 z_2 F} \frac{1}{(i_{\text{прсф}} - i_B)} \frac{1}{r_B} \left(i_{\text{прсф}} \left\{ \frac{i_B}{i_k} - 1 \right\} + i_B \right) \frac{dr_B}{dt} = \frac{RT}{\alpha_2 z_2 F} \frac{i_B}{(i_{\text{прсф}} - i_B)} \frac{V}{y z_2 F} \left(i_B - i_{\text{прсф}} \left[1 - \frac{i_B}{i_k} \right] \right)$$

Раскрытие скобок в множителе перед $\frac{dE}{dt}$ обращает этот множитель в нуль, так что в окончательном виде получаем следующее выражение для $\frac{dr_B}{dt}$

:

$$\frac{dr_B}{dt} = \frac{V}{y z_2 F} i_B r_B.$$

Подставляем это соотношение в выражение для $\frac{dE}{dt}$ и получим:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\frac{V}{z_2 F} \left[2\pi N_0 i_B \left(n_A + h i_B - r_{H1} - r h \frac{i_B}{\delta + y} \right) + 4\pi r_B^2 N \frac{i_B^2}{y} + i_B i_{H2} S_w \right]}{i_A \frac{(1 - \alpha_1) z_1 F}{RT} (1 - N_0 \pi r^2) - 2\pi r_B^2 N i_B \frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} \left(\frac{i_B}{i_{\text{прс}\phi}} - 1 \right) + S_w i_{H2} y \frac{\alpha_{H2} F}{RT} + (1 - N_0 \pi r^2) i_{H1} \frac{\alpha_{H1} F}{RT}}$$

В итоге система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса цементации, имеет вид выражения.

$$\left(\begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = \frac{V}{z_2 F} i_B \\ \frac{dr}{dt} = \frac{V}{z_2 F} i_B \\ \frac{dr_B}{dt} = \frac{V}{y z_2 F} i_B r_B \\ \frac{di_k}{dt} = i_k \left(-\frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} \right) \frac{dE}{dt} \\ \frac{di_A}{dt} = i_A \frac{(1 - \alpha_1) z_1 F}{RT} \frac{dE}{dt} \\ \frac{di_{H1}}{dt} = -\frac{\alpha_{H1} F}{RT} i_{H1} \frac{dE}{dt} \\ \frac{di_{H2}}{dt} = -\frac{\alpha_{H2} F}{RT} i_{H2} \frac{dE}{dt} \end{array} \right.$$

При этом необходимо введение в программу расчета выражения для dE/dt .

Решение задачи в пакете прикладных программ

Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса цементации, осуществляем методом Рунге-Кутты в пакете прикладных программ (ППП) «MathCAD». Для численного решения необходимо задать исходные данные, сформулировать начальные условия, составить программу расчета и проследить за соблюдением наложенных условий.

Базовые параметры, начальные условия задачи

Численное решение задачи предполагает оперирование с набором исходных данных, взятых из литературных источников или принимаемых на основе конкретных допущений.

Считаем, что в начальный момент времени на поверхности металла-цементатора образуется определенное количество зародышей вытесняемого металла; металл-цементатор растворяется под действием начального анодного тока. Примем, что в начальный момент времени водород восстанавливается только на поверхности металла-цементатора, поскольку поверхность вытесненного металла еще пренебрежимо мала.

Для начального момента времени принимаем, что $r_0 = y_0 = r_B = 1 \cdot 10^{-7}$ м. Эти величины зависят от предварительной подготовки поверхности рабочего электрода, так что могут быть заданы экспериментатором.

Для модельных расчетов параметры электрохимической кинетики протекающих реакций (токи обмена, коэффициенты переноса) берем из справочной литературы. Считаем, что в начальный момент времени в растворе концентрация ионов металла-цементатора равна 10^{-6} моль/дм³. Это, как правило, предел определения присутствия компонента в растворе с помощью традиционных аналитических методов.

В качестве базовых параметров взяты исходные данные, представленные в таблице.

Базовые исходные данные к модельным расчетам процесса цементации

СИМВОЛ	численное значение	размерность	СИМВОЛ	численное значение	размерность
A_2	0,00635	кг/моль	z_1	2	
a_H	$1 \cdot 10^{-4}$	моль/л	z_2	2	
C_1	1	г/л	i_{01}	40	A/m^2
	17,86	моль/ m^3			
C_2	0,05	моль/л	i_{02}	5,20	A/m^2
	50	моль/ m^3			
D	10^{-9}	m^2/c	i_{0H1}	$2,51 \cdot 10^{-6}$	A/m^2
E_{01}	-0,44	В	i_{0H2}	$1,56 \cdot 10^{-4}$	A/m^2
E_{02}	0,34	В	T	298	К
α_1	0,37		V	$7,14 \cdot 10^{-6}$	$m^3/моль$
α_2	0,27		S_w	$8 \cdot 10^4$	m^2/m^3
α_{H1}	0,49		N_0	$9 \cdot 10^9$	шт/ m^2
α_{H2}	0,58		δ	10^{-4}	м
			ρ_2	8900	кг/ m^3

Начальные условия задачи и распределение токов в момент погружения более электроотрицательного металла в раствор находим в виде решения коррозионной задачи.

За основу расчета начальных значений токов принимаем условие равенства катодного и анодного токов при погружении металла M_1 в раствор, содержащий ионы $M_2^{Z^{2+}}$, без учета слагаемого, описывающего выделение водорода на металле M_2 . Поскольку в начальный момент времени количество осевших частиц металла M_2 очень мало, процессом выделения водорода на них можно пренебречь.

Значения бестоковых потенциалов металлов рассчитываем по уравнению Нернста, принимая их обратимыми по отношению к своим ионам.

Затем находим значения предельных токов линейной и сферической диффузии. Величину начального потенциала процесса контактного вытеснения определяем графически (рис. 7) выравниванием анодного тока I_A и суммы катодных токов I_K в интервале изменения потенциала E последовательно от -0,44 до ...-0,41 В с интервалом 0,001 В.

Решение осуществляем графически (рис. 7) точка пересечения функции $I_A - I_K$ с осью абсцисс и является начальным потенциалом цементации.

$$IS = I_A - I_K = i_A(1 - N_0 \pi r^2) - i_B 2\pi r_B^2 N + i_B 2\pi r h N_0 + i_{HII}(1 - N_0 \pi r^2).$$

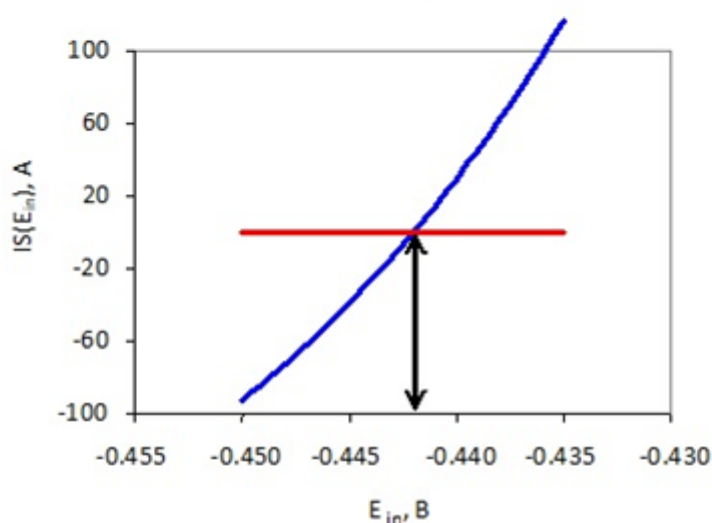


Рис. 7. Определение начального потенциала цементации E_{in}

Согласно рис. 2.2, E_{in} составляет -0,442 В (нвэ).

Принцип работы программы расчета

Программа расчета состоит из семи блоков, в каждом из которых последнее выражение определяет производную одной из принятых независимых переменных. Последовательность их совпадает с представлением начальных условий.

В программу вводятся выражения, позволяющие определить значение производной dE/dt и соответственно dr_B/dt .

Принятое при моделировании выражение для плотности тока сферической диффузии справедливо лишь для дендритов, длина которых не

превышает толщины диффузионного слоя δ . При высоте дендритов больше 100 мкм вершины их попадают в необедненный электролит, содержащий C_{O_2} моль/м³ вытесняемого вещества. В таком случае предельная плотность тока сферической диффузии перестает зависеть от u .

$$i_{\text{прсф}} = i_{\text{пр}} \frac{\delta}{r_B}$$

В соответствии с этим в программе расчета содержатся условные переходы, предусматривающие разные способы расчета $i_{\text{прсф}}$ в зависимости от соотношения u и δ .

Плотность растущих вершин на единице площади фронта роста N может отличаться от плотности размещения зародышей в момент начала контактного обмена N_0 . Решение об изменении плотности размещения вершин на фронте роста принимали, сравнивая между собой значения анодной плотности тока i_a и i_A , полученные расчетом по уравнениям (1) и (2). Эти значения должны быть одинаковым независимо от способа расчета.

$$i_a = i_{0,1} \exp\left(\frac{(1-\alpha_1)z_1F}{RT} [E - E_{P1}]\right) \quad (1)$$

$$i_A = \frac{2N \pi r_B^2 i_B + 2\pi N_0 r h i_B + i_{H1} (1 - N_0 \pi r^2) + i_{H2} S_W u}{1 - N_0 \pi r^2} \quad (2)$$

В случае, когда относительное расхождение между анодными плотностями тока, рассчитанными по указанным формулам, превышало заданную малую величину ($\approx |10^{-7}|$ или $|10^{-5}|$), то полную продолжительность контактного обмена разбивали на несколько отрезков времени Δt и на каждом из них изменяли величину N так, чтобы это расхождение оказалось меньше заданного допуска (рис. 8).

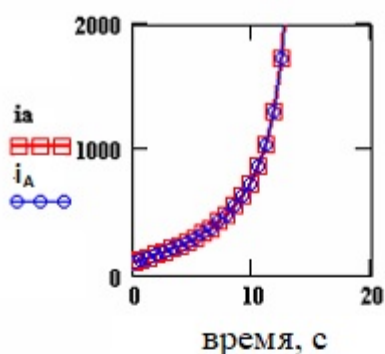


Рис. 8. Сходимость значений плотности тока анодного растворения металла - цементатора, подсчитанная по уравнениям (2.26) и (2.27)

Если период цементации вплоть до полного закрытия его поверхности тангенциальной пленкой оказывался небольшим, то к такому разбиению полного времени цементации на отрезки Δt прибегать не приходилось. Конечные значения величин u , r , r_B , i_A , i_K , i_{H1} , i_{H2} для очередного шага на отрезке Δt являются начальными для следующего.

Проверка корректности выполненного решения

Модель контактного вытеснения опирается на описанные в физической модели условия: равенство катодного и анодного токов и на эквипотенциальность поверхности электрода. В качестве проверки соблюдения наложенных условий в расчете предполагается сравнение катодного и анодного токов (3, 4), а также сравнение потенциалов протекания разных электродных процессов (рис. 9 и 10).

$$I_K(t) = i_B(t) \cdot S_B(t) + i_{H1}(t) \cdot S_A(t) + i_{H2}(t) \cdot (S_B(t) + S_B(t)) \quad (3)$$

$$I_A(t) = i_A(t) \cdot S_A(t) \quad (4)$$

На рис. 9 приведены значения катодного (I_K) и анодного (I_A) токов для условий, практически отвечающих базовому уровню. Как видно, расхождения между этими токами минимальны, то есть баланс по зарядам соблюдается.

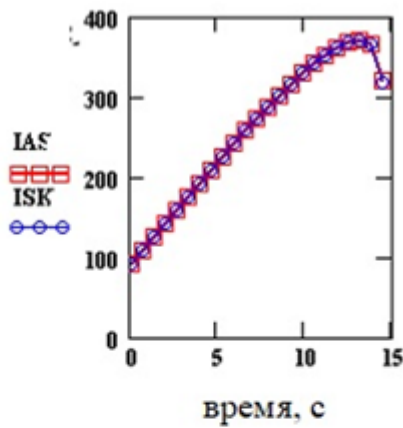


Рис. 9. Сравнение катодного (ISK) и анодного (IAS) токов при контактном вытеснении ионов металла $M_2^{z_2+}$ металлом M_1 ; численные параметры – базовые условия (таблица)

Для проверки сохранения эквипотенциальности поверхности электрода проводится расчет потенциалов под током для разных электродных процессов. С помощью полученных значений плотностей токов разных электродных реакций рассчитывают соответствующий потенциал. Так, восстановление на вершинах дендритов в условиях смешанной кинетики протекает при потенциале E_2

$$E_2 = E_{p,2} - \frac{RT}{\alpha_2 z_2 F} \ln \left(\frac{i_B}{i_{0,2}} \right) + \frac{RT}{\alpha_2 z_2 F} \ln \left(1 - \frac{i_B}{i_{прсф}} \right),$$

металл-цементатор растворяется в условиях замедленной ионизации

$$E_1 = E_{p,1} + \frac{RT}{(1-\alpha_1) z_1 F} \ln \left(\frac{i_A}{i_{0,1}} \right),$$

водород восстанавливается по механизму замедленного разряда при потенциале E_{H1} на поверхности металла-цементатора и E_{H2} на поверхности осаждающегося металла:

$$E_{H1} = E_{p,H} - \frac{RT}{\alpha_{H1} F} \ln \frac{i_{H1}}{i_{0,H1}},$$

$$E_{H2} = E_{p,H} - \frac{RT}{\alpha_{H2} F} \ln \frac{i_{H2}}{i_{0,H2}}.$$

Изменения потенциалов, представленных электрохимических процессов, которые протекают на границе раздела фаз металл-раствор при контактном вытеснении, приведены на рис. 10.

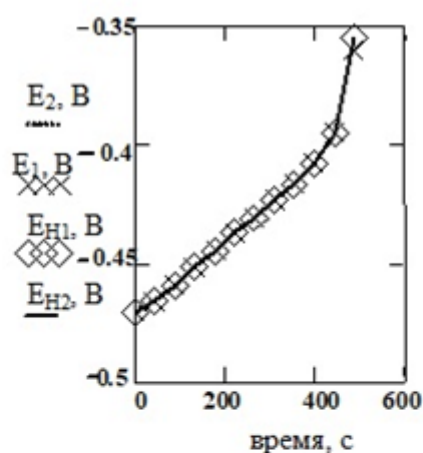


Рис. 10. Динамика изменения потенциалов электродных процессов при цементации (расчет по базовым значениям)

линия пунктирная - потенциал восстановления металла M_2 на вершинах дендритов;

гладкая с крестиками - потенциал растворения цементатора;

пунктир с пустыми ромбами - потенциал восстановления водорода на цементаторе;

сплошная линия - восстановление водорода на контактно выделившемся металле

Как следует из рис. 10, условие эквипотенциальности поверхности соблюдается: потенциалы восстановления металла M_2 на вершинах дендритов (E_2), анодного растворения металла-цементатора. (E_1), восстановления водорода на поверхности металла M_1 (E_{H1}) и на поверхности осадка (E_{H2}) практически совпадают друг с другом.

Таким образом, в ходе решения системы дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса цементации, соблюдаются наложенные условия: равенство катодных и анодных токов и условие эквипотенциальности поверхности выполняется, ход полученных зависимостей токов процессов не противоречат практике цементации. Это позволяет сделать вывод о корректности решения данной модели по предложенной схеме расчета.

Пример. Провести сравнение динамики процесса контактного обмена при трех выбранных значениях моделируемого параметра.

Варианты заданий по расчету динамики процесса контактного приведены в таблице. Решение необходимо выполнить в ППП MathCAD для следующих условий: $n:=0..30$; $Z:=\text{rkfixed}(y, 0, t, 30, D)$ и представить в виде графиков зависимостей радиуса вершин, высоты дендритного осадка, радиуса распространения тангенциальной пленки, степени заполнения поверхности металла-цементатора дендритным осадком, скоростей электродных реакций и потенциала цементации от времени при разном наборе условий.

В качестве исследуемого параметра предлагается использовать:

- концентрацию ионов осаждающегося металла;
- начальное значение ЭДС цементации;
- величину рН электролита;
- влияние гидродинамического режима электролиза;
- влияние природы электролита;
- влияние природы металла-цементатора;
- влияние природы осаждающегося металла.

Установить влияние моделируемого параметра на продолжительность активной цементации, величину начальной ЭДС цементации и другие независимые параметры, которые можно установить в ходе решения модели.

LMS-платформа – не предусмотрена

5.2.3. Коллоквиум № 1

Примерный перечень тем

1. Хроновольтамперометрия. Определение предельной стационарной плотности тока, кинетических параметров электродных процессов. Аппаратурное оформление гальваностатического электролиза

Примерные задания

Для подготовки к коллоквиуму необходимо ответить на ряд вопросов.

1. Метод хроновольтамперометрии. Суть метода. Вид задаваемой и регистрируемой зависимости.
2. Сравнение обратимых и необратимых процессов.
3. Определение предельной стационарной плотности тока.
4. Определение кинетических параметров электродного процесса.

5. Проверка полученных данных. Построение расчетной поляризационной кривой.
 6. Гальваностатический электролиз. Особенности проведения лабораторных исследований.
 7. Порядок обработки видеозаписи.
 8. Регрессионный анализ полученных зависимостей.
 9. Расчет структурных параметров дендритных осадков при гальваностатическом электролизе.
 10. Распределение по радиусам вершин дендритов.
- LMS-платформа – не предусмотрена

5.2.4. Коллоквиум № 2

Примерный перечень тем

1. Фрактальная размерность. Определение структурных характеристик дендритных осадков металлов. Аппаратурное оформление электролиза в тонком слое электролита

Примерные задания

Для подготовки к коллоквиуму необходимо ответить на ряд вопросов.

1. Фрактальная размерность. Дать определение.
2. Определение фрактальной размерности клеточным методом.
3. Определение фрактальной размерности с помощью метода радиуса гирации.
4. Аппаратурное оформление электролиза в тонком слое электролита.
5. Обработка видеозаписи в программе для определения фрактальной размерности.
6. Обработка видеозаписи в программе для установления изменения структурных параметров осадка.

LMS-платформа – не предусмотрена

5.2.5. Коллоквиум № 3

Примерный перечень тем

1. Контактное вытеснение металлов, термодинамическая возможность протекания процесса. Динамика процесса цементации. Определение экспериментального значения ЭДС цементации

Примерные задания

Для подготовки к коллоквиуму необходимо ответить на ряд вопросов.

1. Контактное вытеснение металлов из водных растворов. Суть процесса.
2. Термодинамическая возможность протекания контактного вытеснения.
3. Влияние параметров на скорость цементации, потенциал цементации и ЭДС цементации.
4. Аппаратурное оформление процесса контактного вытеснения металлов.
5. Обработка видеозаписи роста дендритного осадка.
6. Поляризационные исследования процесса контактного вытеснения металлов.
7. Расчетное значение ЭДС цементации.

LMS-платформа – не предусмотрена

5.2.6. Домашняя работа № 1

Примерный перечень тем

1. Расчет динамики развития дендритного осадка в гальваностатических условиях при разной начальной высоте неровности электрода, диаметре электрода, концентрации металла в растворе, коэффициенте истощения

Примерные задания

ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Широко используемые в порошковой металлургии металлические порошки получают, как правило, в процессе гальваностатического электролиза при включении тока, превышающего в несколько (K_i) раз предельный ток $I_{гр}$.

Дендритный осадок при гальваностатическом электролизе развивается с изменяющейся скоростью: быстрое удлинение дендритов при включении тока постепенно замедляется. Снижение скорости удлинения сопровождается изменением формы вершин дендритов фронта роста осадка с тонкой игольчатой в начале электролиза на массивную глобулярную при длительной кристаллизации. Массивные глобулы срастаются друг с другом и образуют плотную корку компактного металла (если речь идет о меди). Такой осадок не может быть удален простым встряхиванием катодной штанги. Наросшие шишки приходится срубать вручную топором из нержавеющей стали. Срубленные сростки возвращают на переплавку на стадию огневого рафинирования, что повышает и без того высокий расход электроэнергии и не способствует ресурсосбережению.

Потенциостатический режим отличается постоянной скоростью удлинения дендритов, возрастающей при повышении заданного перенапряжения, но не изменяющегося во времени. В течение некоторого периода форма дендритов меняется мало. Использовать цилиндрический электрод с исходным диаметром d_0 при исследовании такого осадка, как правило, не удается. Согласно модельным представлениям [1] рост направленных в сторону поступления ионов металлов древообразных кристаллов (дендритов) увеличивает видимый диаметр цилиндрического электрода с осадком (d_0+2y) , но не меняет его форму. Меняющуюся во времени высоту слоя дендритного осадка обозначаем y . При высоте электрода H и заданном токе I с удлинением дендритов габаритная плотность тока $i_{г}$ на боковой поверхности стержня снижается:

$$i_{\Gamma} = \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)H} \quad (1)$$

В условиях глубоких диффузионных ограничений ($I \gg I_{\Gamma P}$) осаждение металла вытесняется на вершины растущих дендритов, имеющих малый радиус кривизны r_B . Развивающиеся дендриты (вершины стволов и примыкающие к ним вершины боковых ответвлений) образуют фронт роста осадка, на единице площади которого находится, таким образом, N вершин радиусом r_B .

Плотность тока на вершине дендрита i_B рассчитывается согласно (2):

$$i_B = \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)H \cdot 2\pi r_B^2 N} \quad (2)$$

где $2\pi r_B^2 N$ – площадь развивающихся вершин на единице площади фронта роста дендритного осадка.

Ограничение представлений о кристаллизации дендритного осадка в гальваностатических условиях состоит в том, что при условии $I \gg I_{\Gamma P}$ задаваемый ток I может быть перенесен через границу фаз без изменения профиля поверхности электрода только в течение переходного времени τ . После этого потенциал электрода резко смещается в область более электроотрицательных значений. Вследствие этого при электролизе из водного раствора в катодный процесс включается побочная реакция: выделение водорода. Это ограничение преодолевается тем, что доля участия водорода в катодном процессе относительно невелика.

Интенсивное выделение водорода сразу после переходного времени усиливает конвективную доставку ионов металла к электроду, так что выход по току дендритного осадка остается высоким и может быть принят равным 90% (по согласованию с преподавателем).

Вывод уравнения, описывающего зависимость $y(t)$ с учетом неизбежной начальной неровности поверхности электрода y_0 .

Вывод основан на законе Стефана (дифференциальной формой закона Фарадея):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} i_B, \quad (3)$$

где $V=M/\rho$ – мольный объем кристаллизующегося металла, ρ – его плотность.

Согласно соотношению (3) скорость продвижения границы раздела фаз «вершины фронта роста /раствор» пропорциональна скорости электрохимической кристаллизации металла на границе фаз.

Подставляем соотношение (2) в уравнение (3) и получаем закон, управляющий ростом дендритного осадка при неизменной величине заданного тока I :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)N \cdot 2\pi Nr_0^2}. \quad (4)$$

Задание:

1. Провести интегрирование уравнения (4) в пределах от 0 до t и от y_0 до y , где y_0 – высота начальной неровности поверхности.
2. Наметить путь определения высоты начальной неровности поверхности y_0 по экспериментальным данным $y(t)$.

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ДОМАШНЕГО ЗАДАНИЯ 1.

После проведения интегрирования уравнения (4) и объединения постоянных параметров для конкретных условий в A , а параметров, определяющих качество предварительной подготовки поверхности в B . Проводим расчет для разной концентрации соли металла в растворе. Решение задачи проводим в Excel. Задаемся начальными значениями: высота начальной неровности электрода $y_0=1 \cdot 10^{-5}$ м, коэффициент диффузии ионов $D = 6 \cdot 10^{-10}$ м²/с, плотность размещения зародышей (принимая постоянной) $N=1 \cdot 10^8$ м⁻², диаметр электрода $d_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м, коэффициент истощения $K_i=4$, мольный объем меди $V=7,13 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Концентрация сульфата меди в растворе составляет: 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 моль/л.

Решение. Рассчитываем предельную диффузионную плотность тока для заданных значений концентраций. Проводим расчет постоянной,

объединяющей параметры, зависящие от условий электролиза, предварительной подготовки поверхности электрода и природы кристаллизующегося металла.

$$A = \frac{V i_{np} d_0 K u}{z F 2 \pi N r_B^2}.$$

Параметр, определяющий качество предварительной подготовки поверхности электрода, обозначаем через постоянную В:

$$B = y_0^2 + y_0 d_0.$$

Затем проводится расчет уравнения второй степени, которое получается в результате интегрирования уравнения (4). Затем задается промежуток времени, для которого проводится расчет параметров, результаты заносятся в таблицу.

В программу вводятся выражения, позволяющие определить значение производной dy/dt , плотности тока восстановления ионов металла на вершинах i_B , радиуса вершин r_B , d_0+2y , эффективного коэффициента истощения $K_{иэф}$, плотности размещения вершин на фронте роста N , плотность тока восстановления металла на фронте роста осадка $i_{фр}$ и перенапряжение выделения водорода η_H (табл. 1).

Таблица 1

Данные для расчета динамики развития дендритного осадка

в ходе гальваностатического электролиза на цилиндрическом электроде

t, с	y, м	dy/dt	i_B	r_B	d_0+2y	$K_{иэф}$	N	$i_{фр}$	i_H	B_T	η

На первом шаге проводится расчет параметров – высоты электрода (y), диаметра электрода с осадком (d_0+2y), эффективного коэффициента

истощения ($K_{иЭф}$), плотности тока на фронте роста ($i_{ф.р.}$), плотности тока восстановления водорода (i_H), и катодного перенапряжения (η).

Параметр $K_{иЭф}$ полезен тем, что отражает по сравнению с заданной величиной $K_{и}$ изменение по мере развития осадка реальной плотности тока на фронте его роста, где параллельно восстанавливается металл в виде дендритов и выделяется водород. В момент $K_{иЭф} = 1$ совместное с металлом выделение водорода прекращается и, начиная с этого момента, плотность тока восстановления металла становится меньше предельного значения $i_{пр}$. Эффективный коэффициент истощения рассчитывается по формуле:

$$K_{иЭф} = \frac{K_{и} \cdot d_0}{d_0 + 2y}$$

Плотность тока на фронте роста составляет

$$i_{ф.р.} = i_{пр} \cdot K_{иЭф}$$

Скорость восстановления водорода определяется

$$i_H = i_{ф.р.} - i_{пр}$$

Катодное перенапряжение рассчитывается по формуле

$$\eta_{Me} = E_{р,Me} - E_{р,H} - \frac{RT}{\alpha_H F} \ln \left(\frac{i_H}{i_{0,H}} \right)$$

Ниже представлены результаты расчета по модели гальваностатического электролиза для растворов с разной концентрацией соли (рис. 1-2).

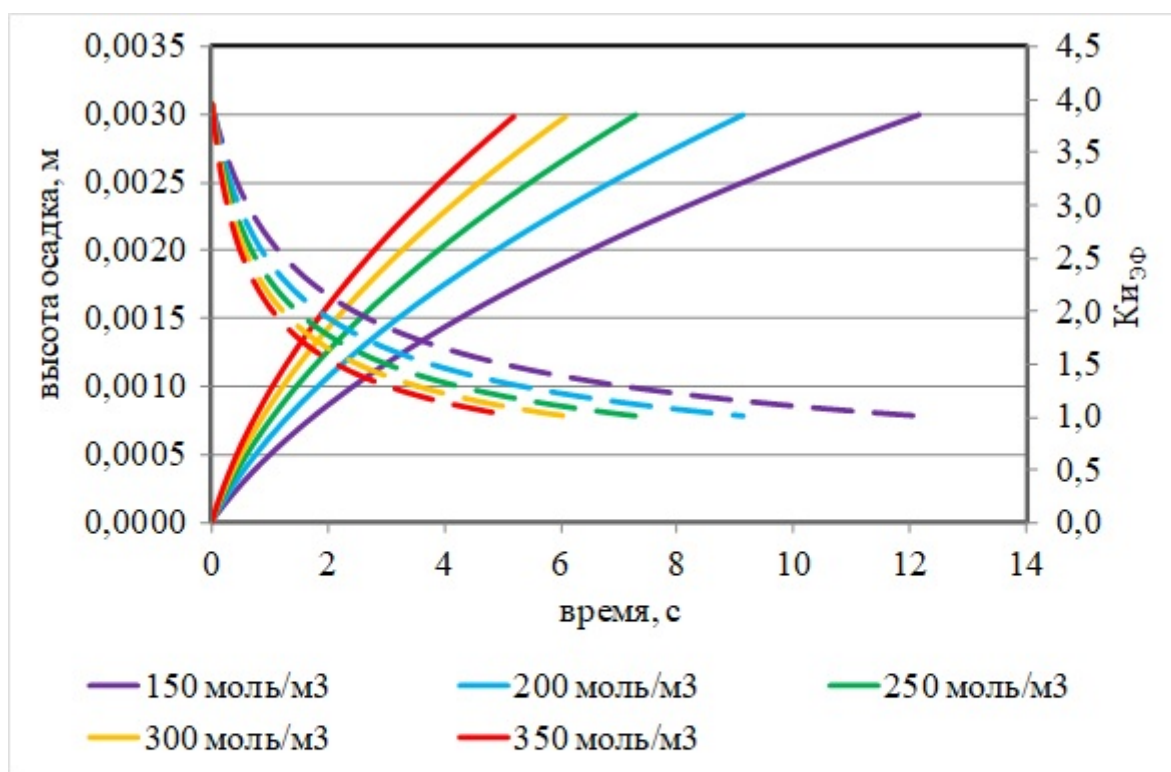


Рис. 1. Изменение высоты дендритного осадка (сплошные линии) и значения эффективного коэффициента истощения (пунктирные линии), полученные в ходе расчета по модели

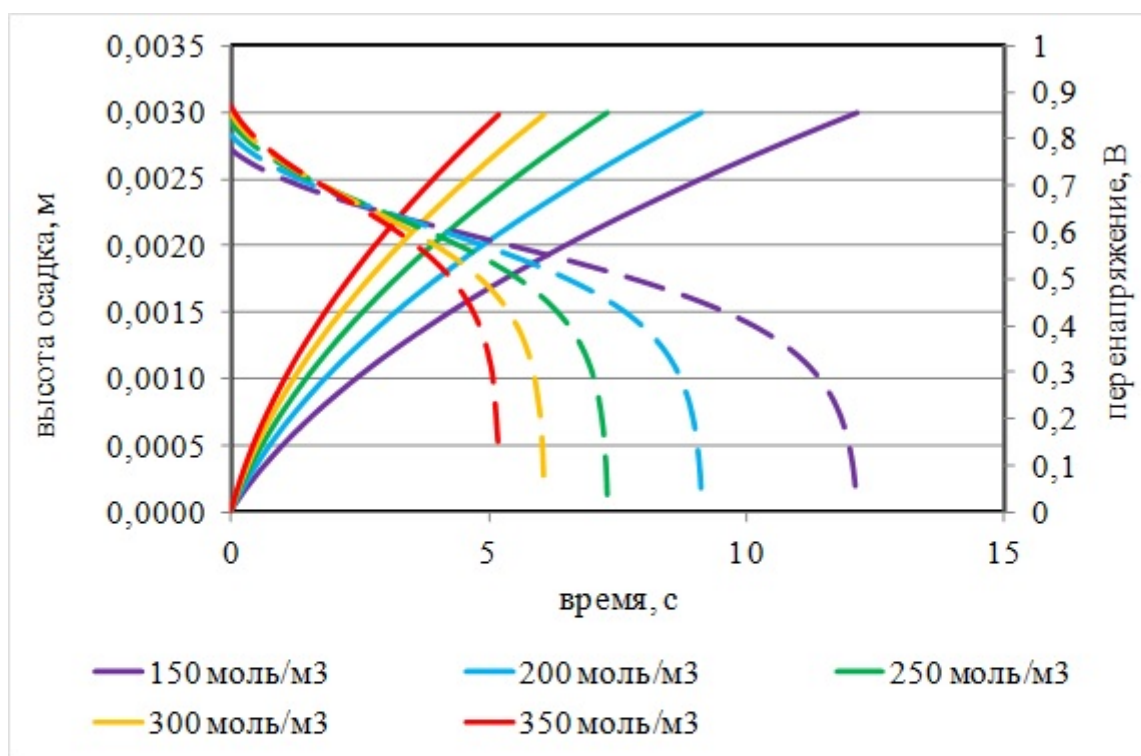


Рис. 2. Изменение высоты слоя дендритного осадка (сплошные линии) и катодного перенапряжения (пунктирные линии) в результате расчета по модели

После получения графических зависимостей исследуемых параметров следует обсуждение полученных результатов.

Варианты заданий

1. Исследовать влияние диаметра электрода (d_0) на динамику развития дендритного осадка.
2. Исследовать влияние высоты начальной неровности электрода (y_0) на динамику развития дендритного осадка.
3. Исследовать влияние поддерживаемого тока на динамику развития дендритного осадка.

LMS-платформа – не предусмотрена

5.2.7. Домашняя работа № 2

Примерный перечень тем

1. Расчет распределения по радиусам вершин дендритного осадка, полученного в разных условиях электролиза

Примерные задания

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА ПО РАДИУСАМ ВЕРШИН ДЕНДРИТОВ

Получаемые при расчетах данные о динамике изменения параметров цементации, в частности, зависимость от времени радиуса вершин дендритов в сочетании с катодным током, создаваемого восстановлением металла на вершинах дендритов IM_2

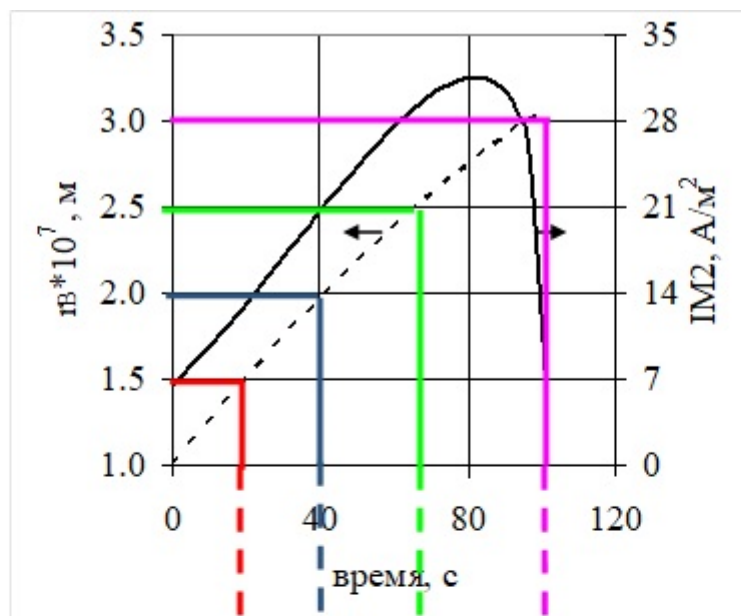
$$IM_2(t) = i_B(t) N 2 \pi r_B^2(t),$$

является основой для расчета структурных характеристик получаемых дендритных осадков.

Разделив область изменения радиуса вершин на m равных отрезков (рис. 3, а), легко определить время достижения радиусами вершин каждой полученной границы и, соответственно, рассчитать количество электричества, затраченного на образование вершин с радиусами в интервале dr_{Bj} (рис. 3, б).

$$dq_j = IM_{2j} \cdot dt_j .$$

а



б

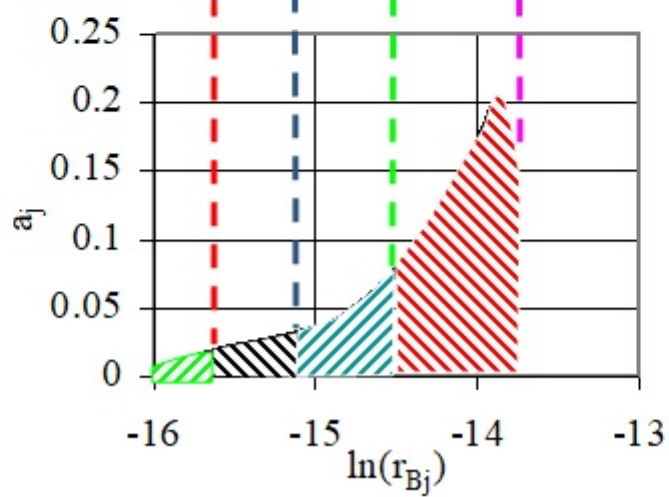


Рис. 3. Пояснения к выполнению расчета распределения по радиусам
вершин

Тогда доля частиц со средним радиусом вершин в центре j -го интервала составит α_j :

$$\alpha_j = \frac{dq_j}{\sum_m dq_j}.$$

Полученное распределение по радиусам вершин дендритов (рис. 4) коррелирует с результатами гранулометрического анализа рыхлого осадка.

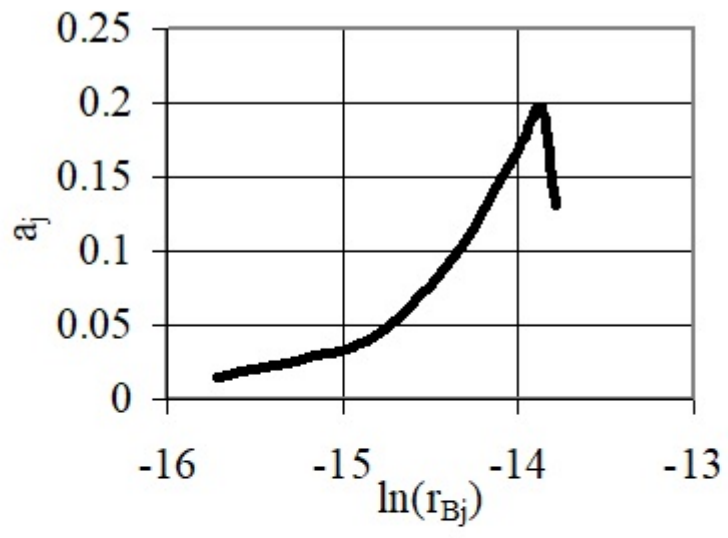


Рис. 4. Распределение по радиусам вершин дендритов

В таблице 2 приведены варианты для выполнения домашнего задания по расчету распределения по радиусам вершин дендритов. Для одного варианта указаны значения радиуса вершин дендритов и тока восстановления металла I_{M2} , полученные при одинаковых условиях, отличающиеся значения указаны в задании. Необходимо провести расчет распределения по радиусам вершин дендритов и проанализировать полученные зависимости.

Варианты заданий к домашней работе 2

Вариант 1						Вариант 2					
C=0,1 моль/л		C=0,2 моль/л		C=0,4 моль/л		$i_{0,2}=8 \text{ A/m}^2$		$i_{0,2}=43 \text{ A/m}^2$		$i_{0,2}=86 \text{ A/m}^2$	
$r_B \cdot 10^3, \text{ м}$	IM2, A/m^2	$r_B \cdot 10^3, \text{ м}$	IM2, A/m^2	$r_B \cdot 10^3, \text{ м}$	IM2, A/m^2	$r_B \cdot 10^3, \text{ м}$	IM2, A/m^2	$r_B \cdot 10^3, \text{ м}$	IM2, A/m^2	$r_B \cdot 10^3, \text{ м}$	IM2, A/m^2
1,00	109,14	1,00	485,06	1,00	440,72	1,00	85,14	1,00	128,06	1,00	144,79
1,08	126,79	1,11	592,35	1,08	512,00	1,06	92,06	1,10	151,70	1,10	174,92
1,16	145,76	1,21	710,35	1,16	588,62	1,11	98,54	1,19	176,48	1,21	207,27
1,23	166,06	1,32	839,06	1,23	670,57	1,16	104,42	1,28	202,08	1,31	241,60
1,31	187,68	1,42	978,49	1,31	757,87	1,21	109,52	1,37	228,16	1,41	277,60
1,39	210,61	1,53	1129,00	1,39	850,50	1,26	113,59	1,46	254,23	1,51	314,89
1,47	234,88	1,63	1289,00	1,47	948,48	1,31	116,30	1,55	279,61	1,61	352,92
1,55	260,46	1,74	1461,00	1,55	1052,00	1,35	117,14	1,64	303,33	1,70	390,91
1,62	287,37	1,84	1643,00	1,62	1160,00	1,39	115,29	1,72	323,68	1,80	427,53
1,70	315,60	1,95	1836,00	1,70	1274,00	1,43	109,17	1,80	337,37	1,89	460,29
1,78	345,15	2,05	2040,00	1,78	1394,00	1,46	94,67	1,88	335,46	1,98	483,17

LMS-платформа – не предусмотрена

5.3. Описание контрольно-оценочных мероприятий промежуточного контроля по дисциплине модуля

5.3.1. Экзамен

Список примерных вопросов

1. Условия кристаллизации металла в виде дендритного осадка на основе термодинамического критерия устойчивости плоского фронта роста. Факторы, способствующие повышению дисперсности получаемых электролизом порошков

2. Модельное описание динамики формирования дендритного электролитического осадка. Потенциостатический режим электролиза. Экспериментальные особенности структуры дендритных осадков, получаемых в этом режиме. Теория Бартона-Бокриса, понятие об оптимальном радиусе кривизны вершин дендритов. Изменение токовой нагрузки при потенциостатическом электролизе. Применимость потенциостатического режима в промышленном масштабе

3. Модель гальваностатического роста дендритного осадка при единственном катодном процессе. Радиус кривизны вершин и плотность вершин на фронте роста осадка как параметры, определяющие его структуру при гальваностатическом электролизе. Динамика развития дендритного осадка с учетом изменений в процессе электролиза выхода по току металла и структурных изменений осадка

4. Модель гальваностатического роста дендритного осадка при сопутствующем участии в катодном процессе выделения водорода. Решение задачи развития дендритного осадка с учетом изменений в процессе электролиза выхода по току металла и структурных изменений осадка

5. Роль водорода в динамике формирования дендритного осадка в ходе гальваностатического электролиза и в динамике изменения выхода по току порошка. Оценка эффективной продолжительности роста дендритного осадка с помощью хронопотенциограмм. Методы внешнего управления структурой дендритного осадка при электролизе

6. Гальваностатический режим электролиза. Методика изучения динамики развития дендритного осадка в лабораторном эксперименте. Структура осадка в гальваностатическом эксперименте, ее изменение во времени. Причины принципиального изменения структуры дендритного осадка при неограниченной продолжительности электролиза

7. Контактное вытеснение металла из раствора без сопутствующего выделения водорода. Термодинамическое обоснование возможности цементации. Математическая модель контактного обмена и принцип ее решения. Факторы, определяющие динамику развития осадка, необходимость съема осадка с поверхности цементатора

8. Контактное вытеснение металла из раствора с сопутствующим выделением водорода. Физическая и математическая модели. Процессы, протекающие при контактном обмене, их скорости и площади протекания. Основные условия при решении задачи

9. Определение стационарной предельной плотности тока восстановления металла. Аппаратурное оформление лабораторного эксперимента. Вид получаемых поляризационных кривых, их обработка

10. Метод мониторинга процесса промышленного получения медного порошка. Аппаратурное оформление и обработка полученных результатов. Сравнение с методом точечного измерения толщины слоя дендритного осадка. Роль параллельно выделяющегося водорода в реальной динамике роста осадка и его выходе по току

11. Технологическая схема получения медного порошка. Операции на каждой стадии передела. Схема сушки порошка в восходящем потоке топочного газа. Достоинства и недостатки метода. Возможная альтернатива такой сушки. Достоинства и недостатки такого метода

12. Аппаратурное оформление процесса электролиза медного порошка. Схема питания током группы электролизеров. Съем осадка с катода, система выгрузки порошка из ванны

13. Конструкция электролизера, материал, футеровка, конструкция анодов и катодов, подвод тока к электродам и к каждой ванне

14. Сохранение температурного режима ванны при получении медного порошка (необходимость, схема, порядок работы)

15. Принцип защиты порошка от коррозии, способы его стабилизации в производстве. Достоинства и недостатки каждого метода

16. Причины изменения материального состава электролита в ванне получения медного порошка. Система циркуляции электролита при сохранении постоянного уровня раствора в ванне

LMS-платформа – не предусмотрена

5.4 Содержание контрольно-оценочных мероприятий по направлениям воспитательной деятельности

Направления воспитательной деятельности сопрягаются со всеми результатами обучения компетенций по образовательной программе, их освоение обеспечивается содержанием всех дисциплин модулей.