

11-ДӘРІС

Электрлік жолмен күмістеу

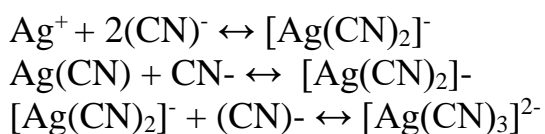
Гальванотехникада күмістен және алтыннан жасалған қаптамалар өндірістік масштабта ХІХ ғасырды ортасынан бастап кең қолданылуда. Күміс бұйымдарды көбінесе асхана аспаптары, мейрамхана ыдыстары және көпшілік тұтынатын зергерлік бұйымдар ретінде қолданылған. Алтындауды түрлі зергерлік бұйымдарды және де архитектуралық ғимараттарды декоративті әрлеу үшін пайдаланылды. Радиоэлектроника мен электронды өнеркәсіптің дамуына байланысты бағалы металдардан жасалған қаптамаларға сұраныс артуда. Асыл металдар жоғары химиялық төзімділігі, жоғары қайнау температурасы тәрізді механикалық және физика-механикалық қасиеттеріне байланысты қаптамалар жасауда кең қолданыс тапқан.

Негізгі электролит - күмістің цианды тұзы $\text{KAg}(\text{CN})_2$ Нитратты, фторборатты, кремнефторсутекті, хлорқышқылды, галоидты, сүтқышқылды, лимонқышқылды, сульфаматты және басқа да электролиттер де қолданылады. Осы уақытқа дейін күмістеуді көбінесе ыдыс бұйымдарын, өнер және зергерлікте сәндік үшін қолданылып келді. Күмістеу өзінің жоғарғы электрөткізгіштігі мен төменгі жанасу электр кедергісіне байланысты әлсіз тоқты өнеркәсіпте (радиотехникақондырғылар жасауда, әуе-ғарыш саласында техникалық мақсатта) кеңінен қолданылады. Күмістің химиялық беріктілігі оны қуаттылығы 110 т реакторларды коррозиядан қорғауда қалыңдылығы 365 мкм қаптама алуда қолданылады.

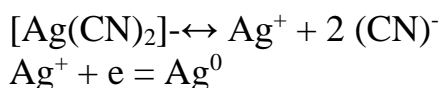
Күмістеу электролитінің негізгі компоненттері

Күмісті цианды ванналардың негізгі компоненттеріне күмісті тұз және бос цианид жатады. Комплексті тұзды цианды немесе хлорлы күмісті цианды калийде еріту арқылы алуға болады.

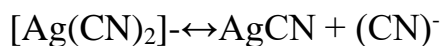
Цианды ерітіндіде негізінен ди- және -три цианаргентат комплекстері түзіледі.: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ және $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$. Цианды ерітінділердегі тепе-тендік:



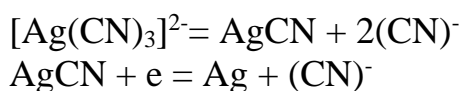
Леблана- Шик теориясы бойынша:



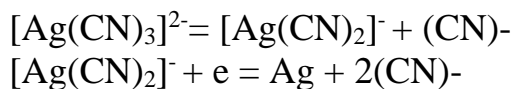
Күмісті тұндыру кезінде катодты аймақта коллоидты тұнба AgCN түзілуі мүмкін:



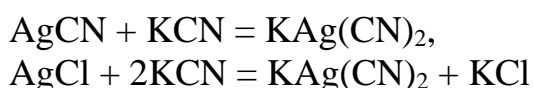
Егер бос цианид концентрациясы 6,5 г/л-ден төмен болса, күміс иондарының разряды мына схема бойынша жүреді:



Егер цианид концентрациясы жоғары (13,5 г/л) болса, күміс иондарының разряды мына схема бойынша жүреді:



Цианды электролиттерде жүретін реакциялардың жалпы түрі:



Хлорлы калийі бар электролиттердің артықшылықтарына оның жоғарғы электрөткізгіштігін атап өтуге болады (таза цианды электролиттен шамамен 1,8 есе жоғары). Бұндай электролиттердің шашырау қабілеті біршама жақсырақ болып келеді.

1-кестеде көрініп тұрғандай, бос цианид жоқ болса немесе аз ғана мөлшерде болса, потенциалы күмістен біршама терісірек металдар енгізу барысында ерітіндіден күмісті ығыстыра береді. Соған сәйкес қаптаманың негізгі металмен жабысуы бұзылады.

Карбонаттар цианидтің гидролизіне және ауадан көмір қышқыл газын сіңіруіне байланысты ванна түбінде жинақталады.

Кесте 1 Күміс потенциалының бос цианид концентрациясына тәуелділігі

Цианды комплекс түріндегі күмістің концентрациясы, г/л	Бос цианидтің концентрациясы, г/л	Күмістің потенциалы, В
27	-	+0,150
27	1,6	-0,217
27	16,0	-0,369

Жылтыр тұнбалар алу үшін күмісті ванналарға күкіртсутек немесе басқа да қосымша агенттер енгізеді.

Төменде күмістеу электролитін дайындаудың әдісі және құрамы берілген (2-кесте).

Кесте 2 Күмістеу электролитінің құрамы, г/л

Компоненттер	Электролит типі				
	KCN негізінде	NaCN негізінде	араласқан	жылдамдықты (жылтыр)	Жылдамдықты (антифрикционды)
Күміс	25-33	25-33	16-18	30-45	35-100
KCN _{бос}	30-45	-	-	85-115	45-150
K ₂ CO ₃	30-90	-	-	20-90	15075
KNO ₃	-	-	115-150	100 (оптималды)	
NaCN _{бос}	-	30-38	25-22	-	-
Na ₂ CO ₃	-	38-45	22 (максималды)		4-30
KOH	-	-	-	-	4-30

Күміс қаптамасын қондыру үшін цианды емес электролиттерді де қолдануға болады. 3 - кестеде Цианды емес электролиттер құрамы көрсетілген. 4- кестеде электролиттердің кемшілігі мен артықшылығы көрсетілген

Кесте 3 Цианды емес электролиттер құрамы

Электролит компоненттері (г/л) және режимі	Электролит номерлері				
	1	2	3	4	5
Металға есептегендегі күміс	25-30	15	30	15-20	20-30
Калий карбонаты	35-40	-	-	-	-
Калий темірлі көкродийлі	35-40	-	-	-	-
Калий роданиді	80-100	-	-	-	-
Калий пирофосфаты	-	100-110	350-360	-	-
Йодты калий	-	-	-	230-300	-
Аммоний карбонаты	-	20-25	40-60	-	20-30
Сулы аммиак 25%	-	-	-	-	pH 9
Сульфосалицил қышқылы	-	-	-	-	70-90
Аммоний сульфаты	-	-	-	-	45-70
pH	-	8.5-8.7	8.6-9.0	-	9-9.5
Температура	18-20	18-25	18-25	20-25	20-25

Ток тығыздығы А/дм ²	0.5-0.7	0.5-0.7	0.7-1.0	0.2-0.3	1.5
---------------------------------	---------	---------	---------	---------	-----

Кесте 4 Электродиттердің кемшілігі мен артықшылығы

Электродит	Артықшылықтары	Кемшіліктері
Цианды	Тұнба сапасының жоғарылығы	Улылығы, тұрақсыздығы
Темірлі көк родийлі роданидті	Тұнба сапасы цианды электродиттен алынған тұнба сапасына жақын	Көк родийлі емес, роданидті комплекстің бірте бірте разряды әсерінен тұнба сапасының нашарлауы
Темірлі көк родийлі	Тұнба сапасы орташа	Нашар еритін анодтар
Роданидті	Күрделі емесе бұйымдармен жұмыс жасау кезінде жарамды, тұрақты әрі электролизді жоғары ток тығыздықтарында орындауға мүмкіндік береді	Поляризациясы аз, шашырау қабілеті жоғары емес
Пирофосфатты	Ұсақкристалды тұнбалар	Шашырау қабілеті төмен
Йодты	Металл емес негіздерге агрессивтілігі салыстырмалы түрде аз	Тұнбаның сарғыштығы Йодты калий бағасының қымбаттығы
Дицианаргентатты	Тұнба сапасы жақсы	Бос цианидтің жинақталуы
Метансульфонатты - сукцинамидті	Улы емес	Тұрақсыздық, катодты және анодты ток шығымдарының бірқалыпты болмауы

Жылтыр күміс қаптамалар алу үшін электролитке күкіртсутек қосады, ал қалың жылтыр қаптамалар алынған жағдайда – гипосульфат енгізеді. Әдебиеттерде кездесетін жылтыртүзгіштер гуммиарабик, қант, қанықпаған спирттер және сульфонды алифатикалық қышқылдардан тұрады. Бірақ бұлардың көбісі органикалық күкіртқұрамды қосылыстар, мысалы, тиомочевина, дитиокарбонаттар, тоиазолиндер күкіртсутек реакциясының акрил өнімдері болып табылады.

Күмістеу ерітіндісіндегі жылтыр түзгіштердің қызметін келесі құрамды ерітінді атқарады, г:

Аммоний тиосульфаты.....	500
Тиомочевина.....	70
Аммоний роданиді.....	70
Бор қышқылы.....	70
Натрий сульфаты.....	84
Сірке қышқылы (мұзды).....	70
Су.....	1136

Әдебиеттерде ұсынылған жылтыр түзгіштердің саны көп болғанымен, күмістеу ваннасында көбінесе күкіртсутекті немесе күкірттің аналогы – селен қолданады; бірқатар авторлар 0,5 г/л гипосульфат және 0,2 г/л тиомочевинаны қосу қажет деген кеңес береді.

Бұйымның күміс қаптамасымен берік жабысуы үшін бұйымды алдын ала күмістеу ваннасында қысқа уақытқа (10с) тоқта ұстау қажет, бұндағы ток тығыздығы 2-2,5 г/дм³. Осы кезде сутек бөлінеді және жұқа күміс қаптамалар қалың қаптамалардың берік жабысуын қамтамасыз етеді. Күміс бұйымдарды күңгірттенуден сақтайтын ең кең тараған әдіс ретінде олардың бетіне түссіз лакты қабықшамен жағуды қарастыруға болады. Бұл әдісті тек қана декоративті мақсаттағы күмістеуде, бұйым ешқандай механикалық әсерге ұшырамайтын және бұйым ыстық тағаммен жанаспайтын жағдайларда ғана қолдануға болады. Соңғы жылдары бұйымдарға эпоксидті лактар қолданылады. Олардың адгезиясы мен тозуға төзімділігі жақсы, және де олар уақыт өтісімен сарғаймайды.

Анодтар. Күміс анодтар жоғары дәрежеде (99,9%) таза болуы қажет және түрлі формаға ие болуы мүмкін. Анодтардың екі түрі бар: қарапайым және жоғары сапада, дегенмен екеуінде де күміс мөлшері 99,9% болуы қажет. Жоғары сападағы анодтар зертханалық зерттеулер үшін қажет, өндірістік мақсатта жұқа құрылымды күйдірілген анодтар қолданылады.

Кейде эксплуатация процесі кезінде күміс анодтарының қараюы байқалады, оның себебі ваннада, анодтарда немесе олардың бірдей әсерінде болуы мүмкін. Анод бетінде қара қабаттың түзілу себебі, бос цианидтің төмен концентрациясы, рН-тың төмен мәні, тым жоғары анодтық ток тығыздығы, электролиттегі сульфид немесе органикалық материалдар түріндегі қоспалар, электролитте жиналақталатын кейбір металл қоспалар болуы мүмкін. Күміс анодтарының қараюын анодта темір, висмут, сүрме, күкірт және оның аналогтарының болуымен түсіндіруге болады.

Күміс бұйымдарының күңгірттенуі және олармен күресу әдістері

Беттің пассивациясының түрлі әдістері ішінен ерекше атап өтетіні - өндеудің катодты әдісі. Мұнда өндеу 1-5 минут бойы 45 г/л $K_2Cr_2O_7$ және 15 г/л $NaNO_3$ тұратын ерітіндімен жүзеге асырылады. Электролит температурасы 20-30⁰С, кернеу 2-3 В, анодтар – қорғасынды.

Ерітіндіге лакмус бойынша сілтілі реакция орнағанға дейін аммоний гидроксидінің аз ғана мөлшерін қосады. Бұндай пассивацияның тиімділігін өңделген бұйымды 5-15 г/л калий полисульфиді бар ерітіндіге батыру арқылы анықтауға болады. Бет белгілі уақыт бойы күңгірттенбеуі керек.

Пассивацияның басқа әдісі 3,4 г-л бериллий сульфаты және 5 г/л бор қышқылы бар ерітіндіде жүзеге асырылады. рН 5,5-5,9 аралығында аммоний гидроксиді көмегімен сақталып отырады; егер рН мәні басқа болса, онда қорғаушы қабат түзілмейді. Бұл әдісте анодтар - 93 % қорғасыннан және 7 % қалайыдан тұрады, анодты ток тығыздығы 5-40 мА/дм², ұзақтылығы 4-6 минут. Алынған қабықшаны мұқият кептіреді, одан кейін бірнеше минут бойы 275-300⁰С-та қыздырады. Қалыңдығы 0,05-0,1 мкм қабықша химиялық әсерге төзімді, бірақ абразивке төтеп бере алмайды. Бұндай өндеуді жылтыр күміс қаптамасы бар қондырғыларға қолдану ұсынылған. Мұндай қондырғылар абразивті әсерге ұшырамайтындықтан, пассивацияның бұл әдісі жақсы эффект береді.

Бақылау сұрақтары

1. Күмістеу алдында қандай арнайы дайындық қажет және неге?
2. Қарапайым тұз ерітінділерінен күмісті тұндыруға бола ма?
3. Күмістеуге арналған қандай кешенді электролиттер білесіз?

Әдебиеттер тізімі

1. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алудың технологиясы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға оқу - әдістемелік құралы, 2009. – 34 б.
2. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы оқу құралы, 2013. – 187 б.
3. Миомандр А.В. Садки С., Одебер П. Электрхимия. М., 2008.
4. Дасоян М.А. и др. Технология электрохимических покрытий – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989. -391 с.
5. Кудреева Л.К. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы, оқу құралы, 2013. – 184
6. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. М., Л.: Машиностроение, 1977. 92 с.
7. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.
8. Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.