

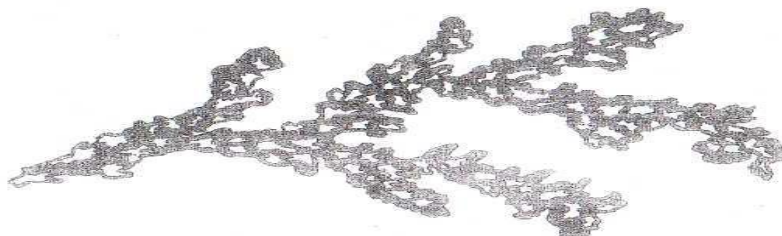
## 4 ДӘРІС

### Электродит құрылысына электролиз режимінің әсері

*Тоқ тығыздығы.* Қазіргі заманғы гальванотехникада үдерісті **интенсивтендіру** үшін әр түрлі қосымша мен концентрлі ерітінділер қолданады және үдерісті жоғары тоқ тығыздығында, жоғары температурада және қарқынды араластырумен жүргізеді. Әрбір электролитте майда кристалды қаптамалар түзу үшін тиімді тұндыру режимдерін таңдау керек.

Жоғары тоқ тығыздықпен майда кристалды, тығыз, тегіс қаптамаларды алуға болады. Мысалы, сульфатты электролиттерде қалайы  $0,75 \text{ A/cm}^2$  – тоқ тығыздығында жеке кристалдар түрінде тұнады, ал тоқ тығыздығын  $3 \text{ A/cm}^2$  көтергенде тегіс және майдакристалды құрылысты болады.

Шамадан тыс тоқ тығыздығын ұлғайтуға болмайды, себебі кедір-бұдыр беттік тұнбалар немесе дендриттер түзіледі (6-суреттегі мыстың дендриттері).



6-сурет. Мыстың дендриттері

Шекті токқа жеткенде ұнтақ тәрізді тұнбалар түзеді.

Қаптаманың сапасын арттыру үшін гальваникалық үдерісті күшейтетін тиімді тәсілдердің бірі - тоқ көздерін пайдалану, атап айтсақ, әр түрлі формадағы тоқтар: реверсивті, асимметриялық, импульсты және т.б. болмақ.

XX ғасырдың екінші жартысынан бері гальванотехникада **реверсивті тоқты** қолданып келеді. Реверсивті тоқтың принципі: ваннада қысқа уақыт ішінде қаптаманың тұну үдерісінің **полюстілігі тез арада** өзгереді.

Реверсивтену келесі параметрлермен сипатталады:  $I_k$ - тіке бағыттағы ток күші (катодтық поляризация),  $I_a$ - кері бағыттағы ток күші (анодтық поляризация),  $\tau_k$ - металдың тұну уақыты,  $\tau_a$  – анодтық поляризация уақыты  $T$  – реверсивтену толық периоды,

$$T = \tau_k + \tau_a$$

Катодтық поляризация уақытындағы электролит арқылы өткен ток мөлшері, анодтық поляризация уақытындағы ток мөлшерінен жоғары болу керек:

$$I_k \tau_k > \tau_a I_a$$

Осы әдісте электр мөлшерінің жартысы қаптаманың тұну үдерісіне жұмсалады. Реверсивті тоқтың әрбір толық периодының беткі жағында металл қабаты ұлғаяды да, одан әрі біртіндеп ери бастайды. Осы ерудің арқасында бұдыр жерлер жазылады.  $\tau_k : \tau_a$  - оптималды арақатынасы қаптаманың түріне байланысты әртүрлі 5:1 немесе 10:1. Поляризацияның айналу периоды минутына 5-10 есені құрайды.

Анодты өңдеу кезінде электрополирлеу эффектісі катодтық ток тығыздығын жоғарылатады, себебі катодтық поляризация кезінде бөлінген сутегі анодтағы пассивтік қабыршақты бұзады.

Сонымен, тоқтың реверсиві шекті және пассивтеуді ұлғайтудың арқасында тұну процесін жылдамдатады және қорғаныш қасиеті жоғары қаптаманы алуды қамтамасыз етеді. Сонымен қатар тегіс кеуексіз тұнбаларды алу үшін реверсивті токпен бірге тіке және кері токтағы әр түрлі амплитудалармен сипатталатын асимметриялы айнымалы ток қолданылады.

*Электролит температурасы.* Температураның жоғарылауымен концентрлі электролитті қолданады, себебі бастапқы компоненттердің ерігіштігі жоғарылайды. Сонымен қатар, электролиттің электр өткізгіштігі өседі және анодтың пассивациясы төмендейді. Осы факторлардың барлығы жоғары ток тығыздығын қолдануды қажет етеді. Бірақ, температураның жоғарылауынан диссоциация және диффузия үдерістері өсіп, тұнбаның катодтық потенциалының төмендеуіне әкеледі.

Ток тығыздығының жоғарылауымен бірге температураның әсері майда кристалды қаптамалардың түзілуіне әкеледі. Сондықтан көптеген электролиттерде температураның жоғарылауы тұну үдерісін қарқынды жүргізуге мүмкіндік береді.

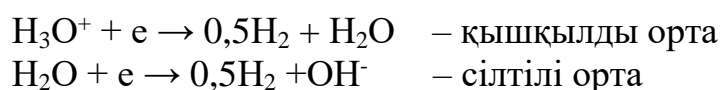
Электролитті араластыру. Электртұну үдерісінде катодтық қабатта тұнатын металдың иондары кедейленіп, жоғары қарай ағады, ал анодтық қабат осы иондармен байып, төменге қарай аға бастайды. Осының нәтижесінде электролиттің жіктелуі жүріп, ванна биіктігі бойынша тұну жағдайы бірдей болмайды. Бұл кемшілікті электролитті араластыру арқылы жоюға болады. Араластырғанда ваннаның барлық көлемінде электролит концентрациясының теңелуі жүреді.

Тығыз ұсақ кристалды тұнбаны жоғары температурамен ток тығыздығында және үздіксіз араластыру арқылы алуға болады. Араластыруды үздіксіз немесе периодты фильтрациямен қоса жүргізеді, себебі ерімеген бөлшектер конвекционды ағынмен катодта тұнып, сапасыз қаптаманың түзілуіне әкеп соғады.

Тығыз ауада цианидті және сілтілі электролиттерді араластыруға болмайды, себебі ерітінді компоненттерімен көмірқышқылдың әрекеттесуінен карбонаттар түзіледі.

## **2. 6. Электролит құрылысына сутегінің әсері**

Металдардың электрхимиялық тотықсыздану үдерісінде сутегінің бөлінуі үдерісті қиындатады, яғни, металдың ток шығымы және қаптаманың механикалық қасиеті төмендейді. Қышқыл және сілті ортада сутегінің бөлінуінің қосынды электродтық реакциясы төмендегідей:



Сутегі иондарының разряды көптеген факторларға, яғни: катодтың металы, электролит құрамына, электролиз жағдайына және т.б. байланысты.

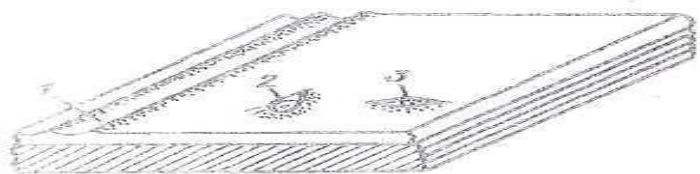
Қаптаманы тұндырғанда сутегінің аса кернеуіне байланысты келесі жағдайлар орын алады:

1) 100% тоқ шығымымен катодта металл бөлінеді және бөліну потенциалының мәні оң болады.

2) катодта тек қана сутегі бөлінеді, оның бөліну потенциалы металдың бөліну потенциалымен салыстырғанда мәні оң; осы себепке байланысты сулы ерітіндіде мына металдарды: Al, Ta, W және т. б. тұндыруға болмайды.

3) катодта металл мен сутектің бірге бөлінуі жүреді.

Сонымен қаптаманың шөгуі өздігінен немесе сутегі мен металдың бірге бөлінуі нәтижесінде жүзеге асады. Бөлінген газ тәрізді сутегі катод бетінде кідіріп, сол маңдағы металдың шөгуіне кедергі жасайды. Сутегі көпіршігінің мөлшерін және катод бетінен табу уақытын кеуектің өлшемі мен тереңдігі арқылы анықтайды. Катод бетіндегі нүктелі кратерлерді питтинг деп атайды (1 - сурет).



1-сурет. Питтинг түрлері

1) - Сутегі көпіршігінің үздіксіз жылжуы 2) - груша тәрізді питтинг, 3) - сфера тәрізді питтинг

Сонымен қатар атомарлы сутегінің қаптамаға кішкене ғана кіргені қаптаманың механикалық қасиеті мен құрылысына кері әсерін тигізеді. Сутегінің тұнбаға ену механизмі әрқалай болу мүмкін. Сутегі кристалдық тордың түйіндеріне немесе соның маңына орналасып, кристалдың өсуін бұзады және өзара арасындағы байланысты әлсіретеді. Сонымен қатар атомарлы сутегі металда еріп, химиялық қосылыстар (гидридтер) немесе қатты ерітінділер түзіп, қаптама деформациясын тудыру мүмкін.

Қаптаманың сутектену дәрежесі қаптаманың металына, оның құрылысына және электролиз жағдайына тәуелді. Сутегі біртіндеп негізгі металға енеді. Мысалы, болатты хромдауда созымдылығы бірден төмендейді, әсіресе электролиздің алғашқы минуттарында, себебі темірде сутегінің бөліну потенциалы оң мәнді. Сондықтан болатты хромдауда хромнан бұрын сутегі ерімейтін металл қабатын қондырады. Цианидті электролиттерде мырыштау мен кадмийлеуде осы себептерге байланысты болаттың сутектік шытынауы және созымдылығы төмендейді.

### **Көп қабатты комбинирлі қаптама**

Қаптаманың талаптарына байланысты тек бір қабатты қаптаманы қондыру жеткіліксіз болып жатады, осыған орай гальванотехникада екі және одан көп қабаттан тұратын комбинирлі көп қабатты қаптамалар қолданылады. Оларды мынадай екі топқа бөлуге болады: әрқалай қасиетке ие, әр түрлі металдардан

тұратын көп қабатты қаптама және бір металдан тұратын көп қабатты қаптама. Бірінші вариантқа мысал: мыс-никель, никель-хром, мыс-никель-хромдар жатады. Мұндай комбинация қорғаныш декоративті қаптама ретінде қолданылады. Олардың бір қабатты қаптамаға қарағанда көптеген артықшылықтары бар. Кез келген қаптаманың ең басты жағдайы - кеуектілігі болып табылады. Бұл жағдайды екі қабатты қаптаманы қондыру арқылы жүзеге асыруға болады, себебі кеуектегі каналдардың құрылысы мен қасиеті әр түрлі болғандықтан бір-біріне кеуектер сәйкес келмеуі мүмкін. Екі қабатты қаптаманың декоративті қасиеті жоғары болуы мүмкін. Мысалы, мыс қабаты барлық кеуектерді жауып, жылтырағанша егелеуге мүмкіндік береді әрі никель қаптамасын жылтыратады.

Сонымен қатар көп қабатты қаптаманың экономикалық жағынан артықшылығын естен шығармау керек. Мысалы, мыс никельге қарағанда әлдеқайда арзан.

Үш қабатты қаптамада (мыс, никель және хром), хром қабатының қалыңдығы бірнеше микрометрден аспайды, сонда да сулы атмосферада жалтырлығын сақтап тұрады. Осыған байланысты бұл қаптамалар автомобиль өндірісінде кеңінен қолданылады.

Жоғарыда аталған қаптамалардан басқа өндірісте мыс-күміс, мыс-алтын жүйесі және т.б. жиі қолданылады.

Көп қабатты қаптаманың екінші вариантына цианидті, содан кейін қышқылды электролитте қаптау жатады. Цианидті электролитпен алынған мысты қаптамалар майда кристалды құрылысты, ал қышқылды электролитпен алынған қаптамалар ірі құрылысты болып келеді. Осыған жоғары тоқ тығыздығында мыстың қалың қабатын өсіруге болады.

Қазіргі уақытта бір-бірінен қасиеті бойынша ерекшеленетін көп қабатты хромды қаптамалар алуға болады. Тоқ тығыздығы мен температураны өзгерту арқылы алғашқыда жұмсақ, сонан кейін қатты және жалтырауық хром қабатын алуға болады.

Оптикалық приборларда никель және қара никельді екі қабатты қаптамалар қолданады. Жылтыр никель қаптамаларының коррозиялық төзімділігін арттыру үшін би-никель, три-никель типтері қолданылады. Сонда коррозиялық төзімділігін 2-5 есе жоғарылатады. Мұндай үдерістерді енгізу қымбат және тапшы никельді үнемдеуге мүмкіндік береді.

## 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. Обезжирование, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.
8. Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.
9. Дасоян М. Я., Пальмская И. Я. Оборудование цехов гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1979. 315 с.
10. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника, 1976. 253 с.
11. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
12. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов М.: Metallургия, 1974. 560 с.
13. Оборудование цехов электрохимических покрытий: Справочник/ Александров В. М., Антонов Б. В., Гендлер Б. И. И др.; Под ред. П. М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, 1987. 309 с.
14. Серебряный Л. А. Безопасность труда при нанесении гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1980. 70 с.
15. Ямпольский А. М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение, 1978. 168 с.
16. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение. 1981. 270 с.
17. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии - М.: Высшая школа, 1987. – 319 с.
18. Шмелева Н. М. Контроль работ по металлопокрытиям. М.: Машиностроение, 1981. 173 с.