

5-ДӘРІС

Электролитте тоқтың таралуы. Электролиттің тарату қабілетінің сандық сипаты. Электролиттің таралу қабілетін өлшеу әдістері. Электролиттердің микротаралу қабілеттері.

Электролиттердің жабушы (кроющий) қабілеті.

Қаптаманың тегістілігі мен қорғаныс қасиетінің арасындағы байланыс

Гальваникалық қаптаманың қалыңдығы оның қорғаныс қасиетін бағалауда маңызды рөл атқарады. Қаптаманың (анодтық) қалыңдығы мен қорғаныс қасиеті арасында тікелей тәуелділік бар. Катодтық қаптама үшін ол тәуелділік әрқашан сақтала бермейді, бірақ көп жағдайда қаптама қалыңдығының өсуімен кеуектілік төмендейді. Қаптаманың төзімділігі де қалыңдығымен анықталады.

Металдардың электрхимиялық тұнуында қаптаманың қалыңдығын есепке алу тоқ бойынша металдың шығымын ескеретін Фарадей заңы басшылыққа алынады. Бірақ есептеме барлық қапталатын беттің тек орташа қалыңдығын береді. Сонымен қатар тәжірибелер бойынша, тіпті жалпақ катодта, анодтардың арақашықтығы бірдей болғанда да тоқ тығыздығы мен қаптама қалыңдығы бірдей таралмайды. Есептемеге қарағанда тоқ тығыздығы шеті мен бұрыштарында жоғары болса, орта жағында төмен болады.

Металл және тоқ бойынша тегіс емес таралу профилирленген бұйымдарда, яғни, шұңқырлар мен шығыңқы жерлері көбірек бұйымдарда жоғары дәрежеде болады. Электролит түрін таңдау, оның құрамына кіретін компоненттердің оптималды (тиімді) концентрациясы, сондай-ақ электролиз жағдайы бұйымның барлық аймақтарында қалыңдығы бойынша тегіс қаптаманы алуға мүмкіндік береді. Бірақ, күшті профилирленген бұйымдарды мырыштау мен кадмилеуде қышқылды электролит тиімсіз, себебі қалыңдығы бойынша тегіс қаптама алу мүмкін емес.

Электролизде электролит пен катодтық беттің шекарасына потенциалдың түсуін ескеру керек. Осының нәтижесінде профилирленген катодта тоқтың таралуы біртегіс болады. Бастапқы таралу тоғының өзгеру дәрежесі тоқ тығыздығындағы поляризацияның өзгеріс дәрежесіне тәуелді.

Фарадей заңы бойынша электрхимиялық қаптаманың қалыңдығы d тоқ тығыздығына i , электролиздің ұзақтығына және металдың тоқ бойынша шығымына (η) және электрхимиялық эквивалентіне \mathcal{E} тәуелді, қаптаманың қалыңдығы төмендегі формула бойынша анықталады:

$$d = i \cdot \tau \cdot \mathcal{E} \cdot \eta / \rho \quad (1)$$

мұнда ρ — шөккен металдың тығыздығы.

(1) - формула қаптаманың орташа қалыңдығын ғана береді. Практика жүзінде тоқ электрод бетінде бірдей таралмайды, сондықтан шын мәнінде тоқ тығыздығы мен қаптама қалыңдығы катодтың әр аймағында әр түрлі: бір жерінде орта мәнінен жоғары болса, басқа жерінде төмен болады.

Макро және микрошашырау қабілеттері туралы түсініктер, оларға әсер ететін факторлар

Электролиз кезінде тоқтың қайта шашырауы анодтық және катодтық аймақтың арақашықтығы сәйкес келгендегі тоқтың шашырауы мен салыстырғанда беттің көбірек тегістігіне қарай жылжиды. Катод (анод) бетінде металл мен тоқтың қайта бөлінуі электролиз кезінде көбірек тегістілікке қарай жылжуын электролиттің макрошашырауымен сипаттайды.

Өлшемдері бірдей екі параллелді электродтарды қандай да бір электролитке салғанда тоқтың өтуі басты сызықты күшке ғана, яғни бір электродтан екінші электродқа перпендикуляр тұрғыда өтіп қоймай, қосымша сызықты күштер арқылы да өтеді.

Қапталатын беттегі барлық аймақта тоқтың біртегіс таралуы ерекше бір жағдайда мүмкін болады. Егер электродтар бір - біріне параллель орналасса, бірақ толығымен электролитті кесіп өтпесе, онда электродтар арасындағы арақашықтық және электролизердің қабырға жақ бетімен, ваннаның түбіне дейінгі электродтың төменгі жағымен, электролит деңгейіне дейінгі электродтың жоғарғы жақ арасында сызықты күштер электродтардың аймақтарында және оларды айналып (оралып) өте шоғырланады. Электролизерде электродтардың параллель орналасуы қабырға (бүйір) жағымен қатынасы сәйкес болса, ваннаның түбі мен электролит деңгейінде металл әр түрлі беттік аймақтарда таралады.

Электролитте сызықты күштердің таралу нұсқасын теория жүзінде есептеуге болады, бірақ ол өте күрделі. Бұйымдардың бетіндегі әр түрлі аймақтарда тоқ пен металдың таралуы электрхимиялық факторлармен (берілген электролит құрамы мен электролиз жағдайлары) және геометриялық факторлармен (электродтар формасы мен өлшемі және электролизерде орналасуы) анықталады. Тоқтың таралуына әсер ететін барлық факторларды бірден ескеру мүмкін емес.

Тоқпен металдың біртегіс таралуына электрхимиялық факторлардың әсерін көптеген зерттеушілер зерттеді, қазіргі уақытта кейбір сандық қатынастарды көрсетуге болады. Олар тоқтың таралуын біріншілік және екіншілік деп бөледі. Тоқтың біріншілік таралуы электролит астауының геометриялық параметрлерінің арақатынасына тәуелді. Тоқтың екіншілік немесе нағыз тоқтың таралуы тегістіктің жоғарылауына қарай біріншіліктен ауытқу болып табылады. Екіншілік тоқтың таралуы электролит құрамы мен үдерістің жағдайына тәуелді. Екіншілік тоқтың таралуы катодтың поляризациялану қабілетіне $\frac{\partial E}{\partial i}$, ерітіндінің меншікті электрөткізгіштігіне η және жүйенің геометриялық өлшеміне тәуелді.

Электролитте тоқтың біріншілік таралуын өзгерту қабілеті электролиттің шашырау қабілеті (ШҚ) деп аталады. Бұл термин күрделі пішінді бұйымдардың біртегіс қаптау қалыңдығын беретін электролит қабілетін бағалау үшін қолданылады. Сондықтан тоқ бойынша (ШҚТ) және металл бойынша шашырау қабілеті (ШҚМ) деп бөлінеді.

$$ШК_T = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^m [b_n - 1]}{\sum_{n=1}^m [a_n - 1]} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

мұнда $b_n = (i_n / i_{орт.})_2$ - тоқтың екіншілік таралуы; $a_n = (i_n / i_{орт.})_1$ - тоқтың біріншілік таралуы.

$(i_n / i_{орт.})_2$ - металдың таралуына $\Delta m_n / \Delta m_{орт}$ (Δm_n – секциядағы қаптаманың массасы; $\Delta m_{орт.}$ – қаптаманың орташа массасы) ауыстыру арқылы металл бойынша шашырау қабілетін ($ШК_M$) анықтауға болады.

Мемлекеттік стандарт 9. 309-86 сәйкес электролиттің шашырау қабілетін Молердің саңылаулы ұяшығында анықтайды. Саңылаулы ұяшық (1. 1-сурет) катодтық және анодтық кеңістіктен тұратын, бір жағында кішкене саңылауы бар тоқ өткізбейтін қалқаншамен бөлінген тікбұрышты сауыт тәрізді болып келеді. Саңылаулы ұяшықтың басқа ұяшықтарға қарағанда артықшылығы:

1) тоқтың катодта таралуы оның формасына, саңылау артындағы анодтың орналасуына тәуелді емес;

2) саңылау поляризацияланбайтын анод қызметін атқарып, электролитте концентрациялық өзгерістерді туғызбайды.

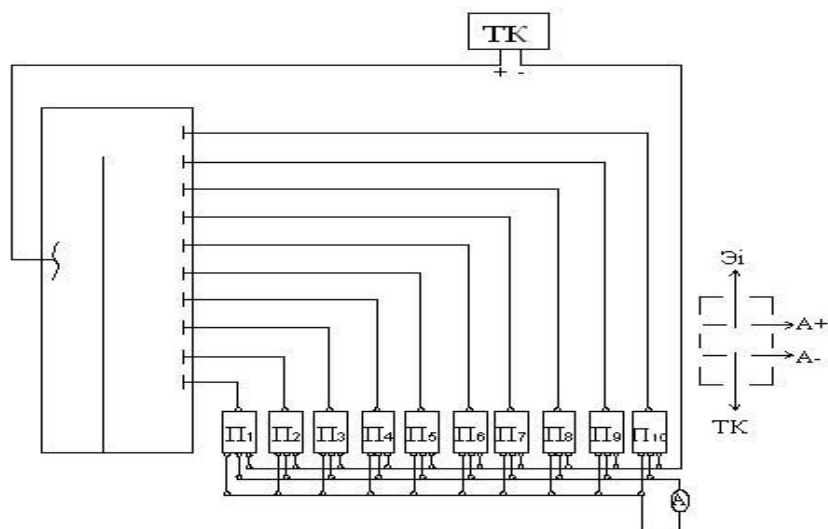
Стандартты ұяшықтағы катод ұзындығы – $l = 100$ мм, катодтық кеңістіктің ені – $h = 42,5$ мм. Бұл ұяшықтағы тоқтың біріншілік таралуының максималды тығыздығының минималдыға қатынасы 10-ға тең болуы тоқ тығыздығының кең аралығында электролиттердің шашырау қабілетін зерттеуге мүмкіндік береді.

Осы ұяшық бойынша шашырау қабілетінің (%) формуласы төмендегі күйде болады:

$$ШК = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^{10} [b_n - 1]}{6.37} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

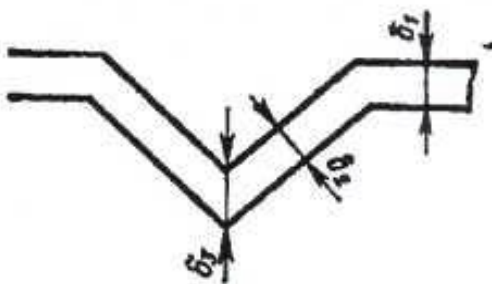
Тоқтың және металдың таралуын алмалы - салмалы катодтың көмегімен анықтайды. Қолданылатын катод қалыңдығы 0,2-0,3 мм фольгадан жасалған пластиннен тұрады, секцияның ені – 9,5 мм.

Тоқ пен металдың таралуын анықтауға арналған қондырғының біз ұсынған сызбанұсқасы **1-суретте** көрсетілген.



1 -сурет. Тоқ пен металдың таралуын анықтауға арналған қондырғының сұлбасы(ТК – тоқ көзі)

Микрошашырау қабілетті деп катод бетіндегі микрорельефінде электролиттің біртегіс шөгінді түзу қабілетін айтады. Микрошашырау қабілетін микрошұңқырлардың әр түрлі аймақтарындағы қаптама қалыңдықтарының қатынасымен анықтайды. 2-суретте микрошұңқырлардың сызбанұсқасы көрсетілген. δ_1 , δ_2 , және δ_3 - ойықтан тыс бір бетінің ортасындағы және тереңдігіне сәйкес қаптаманың қалыңдығын белгілейді. δ_3/δ_2 , δ_3/δ_1 және δ_2/δ_1 қатынастары жоғарылаған сайын электролиттің тегістеуіш қасиеті өседі. Оған катод поляризациясының мәні және де электролитке арнайы тегістеуіш қоспалардың қосылуы әсер етеді.

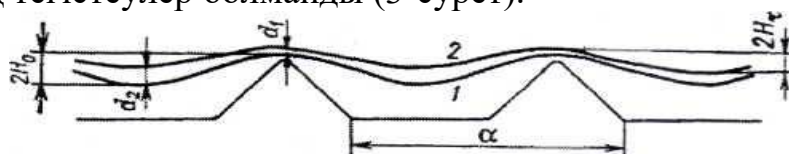


2-сурет. Микрошашырау қабілетін анықтайтын бұрыш

Микротаралудың үш түрі бар: 1) біртекті микротаралу немесе мінсіз микрошашырау; 2) оң шынайы тегістеу; 3) теріс тегістеу (антитегістеу), оны басқаша нашар микрошашырау деп те атайды. Біртекті микротаралу кезінде, электршөктіру жылдамдығы катодтың бетінен таңдалынған кішкентай аймақтың барлық нүктелерінде бірдей болады. Оң және теріс шынайы тегістеулерге сәйкес беттің микрошұңқырлары мен микрошыңдарындағы металдың электршөгу жылдамдығының жоғары болуы жауап береді. Электршөктіру үдерісі кезінде беттің микрорельефінің өзгеруіне оң және теріс

тегістеу эффектілерімен қатар геометриялық тегістеу эффектісі және кристалдың кедір-бұдырлығының өсу эффектілері де әсер етеді.

Геометриялық тегістеу – микротерендіктерінің қарама-қарсы жақтарының бітіп кету нәтижесінде терендіктің азаюын айтады. Шұңқыр түбіндегі шөккен қабат қалыңдығы оның қисықтылық радиусынан асып түскенде геометриялық тегістеу орын алады. Сондықтан геометриялық тегістеулер мынадай жағдайларда мүлдем көрінбейді, егер микрошұңқырлардың терендіктерінің оның ендеріне қатынасы бірден аз болғанда, яғни, ұқсас микрорельефті беттерде, сонымен қатар электршөктірілген металл қабатының орташа қалыңдығы бастапқы беттің микропрофильдің кезеңімен (толқын ұзындығы) салыстырғанда көп болмаса геометриялық тегістеулер болмайды (3-сурет).



3-сурет. Үшбұрышты көлденең қималы параллель тарақты топтамасының бетіне тегістеуші электролиттен шөктірілген қаптаманың көлденең қимасы

Берілген жағдайда (нақты температурада, араластыруда, тоқ тығыздығында немесе катодты потенциалда) үдерісті жүргізгенде электролиттің тегістеу әсерінің сандық сипаты тегістеуші (микрошашырау) *қабілеті* болып табылады. Қалыңдығы бойынша шөгіндінің микротаралуын анықтау үшін беттің микрогеометриясын сипаттайтын тоқтың біріншілік таралуымен салыстырады:

$$P = -\frac{d_{ш} - d_m}{d_{opt}} \frac{i_{ш} - i_m}{i_{opt}} = \frac{h_0 - h_t}{d_{opt}} \frac{i_{ш} - i_m}{i_{opt}} \quad (1)$$

Мұндағы P - тегістеу қабілеті; $i_{ш}$, i_t , i_{opt} - шығыңқы жердегі, терендіктегі және микропрофильді ортадағы біріншілік ток тығыздығы; $d_{ш}$, d_t , d_{opt} - тұндырылған қабат қалыңдығының сәйкес мәндері; h_0 , h_t - электролизге дейінгі және кейінгі **микробұдырлардың** биіктігі (терендігі).

(1)-теңдеуді біріншілік ток тығыздығы мәндерінің қатынастары бір шамасымен салыстырғанда былай жазылады:

$$P = -1g \frac{d_1}{d_2} / 1g \frac{i_1}{i_2} \quad (2)$$

Мұндағы «1» және «2» индекстері кездейсоқ таңдалған екі нүктеге қатысты. Электролизге дейінгі және кейінгі синусоидальді жалпақтау микропрофильдердің амплитудасы профилографиялық өлшеуге негізделген. Осы тегістеуші қабілетін анықтау әдісі өте қолайлы болып табылады (**2-сурет**).

Бұл әдіс шөгінділердің көлденең ыспасын дайындауға көп еңбекті қажет етпейді.

Тегістеуші қасиет келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$P = -\frac{a}{2\pi d_{\varphi}} \ln \frac{H_{\tau}}{H_0} \quad (6)$$

Мұндағы: a - синусоида толқынының ұзындығы; H_0 және H_{τ} – негіз бен қаптама бетіндегі сәйкес микропрофиль амплитудасы.

Өлшеуді Мерл аспабының көмегімен жүзеге асырады.

Тегістеуші (микрошашыраушы) қабілетін профилограф көмегімен синусоидті микропрофильдің толқын ұзындығын және оның амплитудасын зерттелетін электролиттен металды шөктіргенге дейін және шөктіргеннен кейінгі өлшеу арқылы анықтайды.

Бақылау сұрақтары

1. Макро және микрошашырау қабілеттерінің айырмашылығын көрсетіңіз.
2. Макро және микрошашырау қабілеттері туралы түсініктер, оларға әсер ететін факторлар
3. Электролиттің шашырау қабілетінің қаптама сапасына әсерін дәлелдеңіз.
4. Тоқ пен металдың таралуын түсіндіріңіз.

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.