

6-ДӘРІС

Электрхимиялық әдіспен металдық қаптамаларды қондыру

Физика химиялық қасиеті және мыс қаптамасының қолданылуы

Мыс қаптамасының жеке өзін ғана физикалық және электрхимиялық қасиетіне орай болат бөлшектеріне коррозиялық қорғаныш немесе декоративті мақсатта қолданбайды. Мыс электр оң металдар қатарына жатады. Стандартты электродты потенциалы: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, сондықтан мыс қаптамасы болат бұйымдарды коррозиядан электрхимиялық қорғауды қамтамасыз ете алмайды. Мыс пен темір арасындағы потенциалдардың өзгерісі өте үлкен болғандықтан, жалаңаш шеткі аймақтар (кеуектер және қапталмаған жерлер) тез арада мүжіледі. Сонымен қатар мысты өзін ғана жеке қаптама ретінде қолдануға болмайды, себебі ауада көмір қышқылының негізгі тұздарымен қабат түзеді. Көбінесе мысты қаптаманы басқа металмен қаптар алдында ішкі қабат ретінде өте үлкен қалыңдықта (9-36 мкм) қаптауға болады, соның арқасында қаптаманың кеуектілігі төмендеп, коррозиялық төзімділігі артып, қымбат және жеткіліксіз металдарды (никель, күміс және т.б.) үнемдеуге мүмкіндік береді.

Мыс қаптамалар болат бөлшектердің беткі, жеке аймақтарын цементациядан қорғау және тағы басқа мақсаттар үшін де қолданады.

Химиялық қосылыстарда және электролиттерде мысты тұндыруда бір немесе екі валенттілік көрсетеді. Мысалы, цианды мысты электролит қосылыстарында $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ мыс бір валентті болса, күкірт қышқылды электролиттерде CuSO_4 мыс екі валентті.

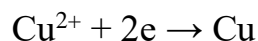
Гальваникалық шөккен мыс әдемі алқызыл түсті болады, бірақ атмосфералық жағдайда тез арада тотығып, тотықтар мен тұздар түзеді және қараяды. Мыс азот қышқылында қарқынды ериді. Ал хром қышқылында жай, күкірт қышқылында әлсіз, сондай-ақ тұз қышқылымен тіпті әрекеттеспейді. Органикалық қышқылдардан мысқа сірке қышқылы әсер етпейді, ал сілтілерден аммиакта ериді.

Мыс - пластикалық және жеңіл жылтыратуға болатын металл. Меншікті тығыздығы 8,9 және балку температурасы 1084°C . Мыстың жылу және электрөткізгіштігі темірден 6-7 есе, ал алюминийден 1,5 есе жоғары. Гальванотехникада осы үш металл шиналар дайындауда, катодтық және анодтық штангтарда, т.б. қолданылады. Мыс пластикалық және жеңіл жылтыратуға болатын қасиетіне орай көп қабатты қорғаныш декоративті қаптамаларда (мыс –никель-хром) қолданылады. Сонымен қатар мыс гальванопластика өндірісінде кең түрде қолданылады.

Электролиттердің сипаттамасы.

Қазіргі уақытта мыстың электршөгуіне көптеген электролиттер табылуда. Олар өзінің құрамы мен ерекшелігі бойынша екі негізгі топқа бөлінеді: қышқылды және негізді. Қышқылды электролиттерге күкірт қышқылды, кремний фторидті, фторборатты, сульфаминді жатады. Қышқыл

электролиттерде мыс ерітіндіде екі валентті формада және катодта разряд үдерісі төмендегідей болады:



Мыстың стандартты потенциалы оң болғандықтан сутегі катодта бөлінбейді және практика жүзінде тоқ шығымы 100% - ды құрайды. Сілтілі электролиттерге цианидті, пирофосфатты және темір синеродисті жатады.

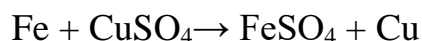
Өндірісте кең қолданылатын, арзан, құрамы қарапайым, жоғары тоқ тығыздығын қамтамасыз ететін қышқыл электролитке күкірт қышқылы жатады. Қышқыл ерітінділердің кемшіліктері:

1) олардан алынатын тұнбалардың ірі кристалдық құрылымды болуы;

1) шашырау қабілеті аз, болар - болмас;

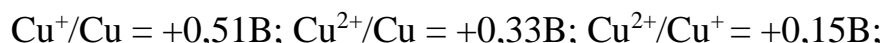
2) мыстың бөлінуінен темір, мырыш және олардың құймаларымен қаптай алмайсыз.

Болат бөлшегін электролит ерітіндісіне салысымен мына реакция бойынша ерітіндіден мыс бөлінеді:

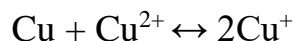


Болат бетіне бөлініп шыққан мыс негізбен (қаптайтын затпен) мықты байланыспаған, сондықтан келесі электролизде жеңіл шөккен негіздің үстіне кабат пайда болып, мыс қаптамасы түзіледі.

Анодты және катодты үдерістер. Мыс сульфаты ерітіндісінде мысты анодтар екі валентті мыс ионын түзе еріп, катодта разрядталып металдық мыс түрінде тұнады. Алайда, бұл негізгі процестермен қатар қалыпты жұмысты бұзатын басқа да процестер жүреді. Сонымен қатар бір валентті иондар түзіле жүретін анодты еру болуы мүмкін, алайда мыстың қалыпты потенциалдар мәніне қарағанда бұл процесс айтарлықтай елеусіз дәрежеде жүреді:



Электролитте металдық мысты химиялық қайтымды үдеріс жүреді:



Қалыпты температурада бұл реакцияның тепе - теңдік тұрақтысы:

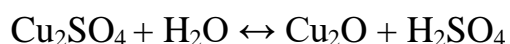
$$K = \frac{C_{\text{Cu}^+}^2}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$$

және оған сәйкес келетін Cu^+ ионының концентрациясы үлкен емес (қышқыл бойынша 1 н және мыс тотығы бойынша 2 н 1 л ерітіндінің құрамында тек $3,4 \cdot 10^{-4}$ атом мыс бір валентті тұз түрінде болады). Температураны арттырғанда Cu^+ - ның концентрациясы артады.

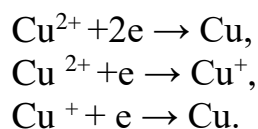
Ерітіндіде тепе - теңдік жүйеге сәйкес келетін мөлшерге қарағанда көп мөлшерде Cu^+ - ионының жинақталуы металдық кеуекті мыстың тұнуына әкеледі, яғни, реакция солға қарай жүреді. Сонымен қатар әсіресе ауада араластыруды қолданғанда бір валентті мыс сульфатының тотығуы ауадағы оттегінің және күкірт қышқылының есебінен жүруі мүмкін:



Сәйкесінше, **ваннаның** қышқылдылығы төмендейді. Ақырында бір валентті мыс сульфаты мыстың шала тотығын түзе отырып, жеңіл гидролизге ұшырайды:



Бұл реакциядан мыстың электролизін бейтарап ерітіндіде жүргізуге болмайтындығын көреміз. Мыс сульфатында гидролизге ұшырайды. 2н CuSO_4 ерітіндісінде гидролиздің алдын алу үшін бөлме температурасында қышқылдылық 0,01н-дан төмен болмауы керек, ал 100°C кезінде 0,1н. Жоғарыда көрсетілгендей, катодтағы мыстың еківалентті иондарының разрядталуынан тұрады, алайда сонымен қатар олар бір валентті иондарға дейін тотықсыздануы мүмкін, сондай-ақ катодта ерітіндіде болатын мыстың бір валентті иондарының разрядталуы жүреді. Осылайша, катодты үрдісті сызба түрінде былай жазуға болады:



Жоғарыдағы сипатталған реакциялардың әрқайсысының бағыты айтарлықтай дәрежеде электролиз жағдайына (ток тығыздығы, температура, араластыру) және электролит құрамына тәуелді болады. Өйткені бұл факторлар белгілі дәрежеде анодты және катодты поляризация шамасына әсер етеді.

Мыс сульфатты электролиттерде поляризация мардымсыз және негізгі компоненттердің концентрациясының өзгеруі мен электролиз режиміне байланысты вольттің мыңдық немесе жүздік үлесі шамасында болады.

Компоненттер және олардың міндеттері. Жоғарыда көрсетілгендей күкірт қышқылды электролиттер қарапайым жағдайда мыс сульфаты мен күкірт қышқылынан тұрады. Бұл электролиттің ластануға сезімталдығы мырыштауға немесе никельдеуге қарағанда аз болып келеді. Мыстың потенциалы мырыш, темір және никельдің потенциалынан айтарлықтай жоғары, сондықтан бұл қоспалардың болуы айтарлықтай қиындық тудырмайды. Мысты тұндыру үрдісіне зиянды әсер етуі мүмкін қоспалар (**мышьяк, сурьма**) әдетте елеусіз мөлшерде болып келеді. Өйткені мыс **купорасын** мысты электролизді рафинирлеу кезінде қосымша өнім ретінде

алады, ал бұл процеске ол қоспалар көп мөлшерде жіберілуі мүмкін емес. Бұл мыс сульфатты электролиттер ластанған тұздардан дайындалуы мүмкін дегенді немесе қоспалардың түсіп кету мүмкіндігіне көңіл аудармауға болады дегенді білдірмейді. Кез – келген гальванотехникалық процеске талап етілетін ерітінділердің максималды тазалығы туралы жалпы ереже мысты электролиттерге де қатысты болады. Біз тек күкірт қышқылды электролиттің жұмысында олқылықтар болған жағдайда, оның себебін ерітіндіде қандайда бір басқа металдардың пайда болуын соңғы кезекте іздеу керектігіне назар аударамыз. Мыс сульфатының ерігіштігі электролиттегі күкіртқышқылының мөлшеріне тәуелді болғандықтан, оның ерітіндідегі концентрациясын ерікті түрде таңдауға болмайды. Күкіртқышқылының концентрациясы 1-ден 3,5 н-ға дейін артқан сайын мыс сульфатының ерігіштігі 2,6-дан 1,7 н-ға дейін төмендейді. Мысты электролиттер үшін қабылданған қышқылдылық 50 - 70 г/ л H_2SO_4 шамасында жатыр, ал ерітіндідегі мыстың концентрациясы 25 °С – тан 285 - 304 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - дан аса алмайды. Температура артқан сайын мыс тұзының ерігіштігі артады, алайда қаныққан ерітінділермен жұмыс істеудің ыңғайсыздығын ескеру керек. **Ваннадағы** жұмыстың үзілісі кезінде, қоршаған ауаның температурасы ваннадағы жұмысшы температурадан төмен болғанда мыс **купорасы** кристалдана бастайды.

Мыстың төменгі концентрациялары жарамсыз, себебі олар айтарлықтай шектелген тоқтығыздығын қолдануға мүмкіндік береді. Мысалы, орташа араластыру жылдамдығында 1 н $CuSO_4$ ерітіндісі үшін ток тығыздығының жоғарғы шегі 7 А /дм², 0,25 н $CuSO_4$ ерітіндісі үшін 1 А/дм² шамасында жатады. Сондықтан іс жүзінде мыс сульфатының 150 - 250 г/л аралығындағы концентрациясын қолданады. Мысты электролиттегі күкірт қышқылының аса құнды қасиеттері гальванотехникалық үрдісті сәтті жүргізуге мүмкіндік береді. Ол электролиттің омдық кедергісін және тұндырылатын металл иондарының активті концентрациясын төмендетеді (ұсақ құрылысты тұнбаның түзілуін қамтамасыз етеді), сондай-ақ I валентті мыстың борпылдақ тұнбасының түзілуімен жүретін I валентті мыс сульфатының гидролизін тоқтатады.

Мыс сульфатының өзі нашар тоқ өткізгіш болып табылады, температурааның артуымен оның электр өткізгіштігі аз ғана артады. Мыс сульфатының ерітіндісіне күкірт қышқылын қосу электрөткізгіштіктің артуына айтарлықтай әсер етеді, бір мезгілде температурааны көтеруде электрөткізгіштіктің артуына әкеледі.

Мыс сульфатының нейтралды немесе әлсіз қышқылды ерітінділерінде омдық кедергінің жоғары болғандығы соншалық, әдетте гальванотехникада қолданылатын төменгі вольтты тоқ көздері ток тығыздығын 5 - 10 А /м² дейін көтеруге мүмкіндік бермейді. Осылайша, электролитте болатын бос күкірт қышқылы электрэнергиясы шығынын айтарлықтай төмендетумен қатар, біршама жоғары ток тығыздығын қолдануға мүмкіндік береді. Мыс сульфатты ванналарда көп мөлшердегі бос күкіртқышқылының болуы сутектің бөлінуіне (онымен байланысты ток бойынша шығымның азаюынан) аса әсері жоқ, сақтанбауға да болады. Сутегінің разрядталуы катодты қабаттағы мыс

иондарының концентрациясы өте (шамадан тыс) аз болған жағдайда ғана мүмкін болады. Мыс сульфатының ерігіштігі қышқылдылық артқан сайын төмендейтінін ескеру қажет, сондықтан максималды электрөткізгіштікке сәйкес келетін емес, біршама төмен қышқылдылықты таңдайды. Араластыру кезінде катодты қабаттағы металл иондарының концентрациясы, тыныш тұрған электролиттегіге қарағанда әрқашан көп болатындықтан, араластыру кезінде біршама жоғары қышқылдылыққа рұқсат етіледі. Араластыру қарқындырақ болған сайын соғұрлым жоғары қышқылдылық рұқсат етіледі. Ауада қарқынды араластыру кезінде 75 г/л қышқыл және 250 г/л мыс тұзының концентрациясын қолданады. Сонымен қатар, жоғары қышқылдылық тұнбаның құрылымына жағымды әсер береді. Электролиттің қышқылдылығы неғұрлым жоғары болған сайын, ұсақ кристалды тұнбалар алынатын ток тығыздығының шегі соғұрлым жоғары болады. Мысты электролитте қандай да бір мөлшерде болатын I валентті мыс сульфаты бейтарап ерітіндіде немесе қышқыл жетіспегенде жеңіл гидролизденеді, осы кезде түзілетін кристалды I валентті мыс кездейсоқ катодты бетке отырып қалуы немесе оған механикалық тасымалдануы мүмкін. Тұндырылған I валентті мыс борпылдақ кристалдарында мыстың екі валентті иондарының басты разрядталу үрдісінің есебінен мыстың тұнуы ары қарай жалғасады да катодты тұнба тығыз емес борпылдақ болады. Осылайша, тығыз, тегіс тұнба алу көзқарасы тұрғысынан мысты электролитте күкірт қышқылының болуы жағымды әсер етеді. Жоғарыда айтылғандай, коллоидтар немесе басқа органикалық қосылыстар **мысты – қышқылды** электролиттерде салыстырмалы түрде сирек қолданылады. Бұл қосымшалардың жағымды әсері сол, олар катодты потенциалды арттырып, кристалдардың өлшемін кішірейтеді. Кейбір органикалық қосылыстардың мысты электролитте болуы осы қосымшалардың электролиздік тұнбаға қосылуымен байланысты морт сынғыштық қабілетін тудырады. Декстрин 1 г/л-ден аспайтын мөлшерде болғанда жағымды әсер етеді. Мысты электролиттердегі ең жақсы қосымшалар 1 - 10 г/л мөлшердегі фенол немесе оның сульфо қосылыстары болып табылады. Электролиттен тікелей жылтыр мыс қаптамалар алу үшін соңғы уақытта жылтыр түзгіштермен тегістеуші қоспалар енгізу ұсынылған. Олардың нақты құрамы әзірге анықталмаған.

Қышқыл электролиттер де анодтарға жоғары талаптар қойылмайды. Ең бастысы, анодтардың аз мөлшерде шлам бөле отырып еруін қадағалау керек. Төменгі ток тығыздығында алынған электролиздік мыс жиі ірі кристалды болып келеді және гальваникалық ванналарда анодты еру үрдісінде жеке кристалдар арасындағы байланыс бұзылады: кристалдар электролитте өлшемелі күйде бола отырып, механикалық жолмен катодқа тасымалданады.

Мысты ванналардағы тұрақты жоғары температура жағдайлары тұнбаны ірі кристалды етеді. Көбінесе жоғары ток тығыздығында және жоғары температурада жұмыс істеуге тура келеді, себебі ол үлкен қышқылдылықты ұстап тұруға мүмкіндік береді. Іс жүзінде ток тығыздығын арттыру үшін

температураны 35 - 40 °С шамасында ұстайды. Осылайша мыс сульфаты электролиттердің ерекшеліктерін ескере отырып, олардың жұмыс істеу жағдайлары мен құрамын былайша көрсетуге болады.

1. 3 - 5 А /дм² тоқ тығыздығында және қарқынды араластыру жағдайында жұмыс істейтін ванналардың құрамы келесідей болу керек, г/л: 250 CuSO₄·5H₂O, 75 H₂SO₄

Дұрыс формадағы бұйымдарды мыстандыру кезінде және қарқынды араластыру жағдайында тоқ тығыздығы 30 А/дм² дейін және одан жоғары көтерілуі мүмкін.

2. 1 - 2 А/дм² тоқ тығыздығында, араластырусыз жұмыс істейтін ваннаның құрамы: г/л: 200 CuSO₄ ·5H₂O, 50 H₂SO₄

Барлық гальваностегиялық үрдісте орындалуы тиіс жалпы шарттардан бөлек, мысты электролиттің физикалық тазалығына көңіл аударып, катодты бетті өлшенген шламнан немесе басқа да ластанудан қорғау қажет. Араластырылған электролитте шлам лайланған күйде болатындықтан ерітіндіні үздіксіз сүзіп отыру қажет. Сондай ақ ірі тұнба ваннада қышқыл жетіспеген жағдайда да алынуы мүмкін, сондықтан жұмыс істеп тұрған ваннадағы қышқылдылықты периодты түрде анықтап, оны біраз тұрақты деңгейде ұстап тұруға тура келеді. Қышқыл жетіспеген жағдайда тұнбаның түсі I валентті мыс салдарынан күңгірттенеді, тұнба ірі болады. Тоқ бойынша анодты шығым катодтыдан біраз көбірек. Бұл электролитте мыстың концентрациясының артып, қышқыл концентрациясының кемуіне байланысты.

Қазіргі уақытта күкірт қышқылды электролиттерде мыстауда жаңа жылтырлық түзетін қосымшалар өңдеп шығаруда, олар қаптамаға айнадай жылтырлықты және жоғары пластикалықты қамтамасыз етеді.

Электролитте темірдің концентрациясы 20 г/л аспауы керек, ал электролитте мырыш пен никельдің болуы мыстау үрдісінің барысына, қаптаманың сапасына зиянды әсерін тигізбейді. Күкірт қышқылы электролитінде мыстаудың кемшіліктері **кестеде көрсетілген:**

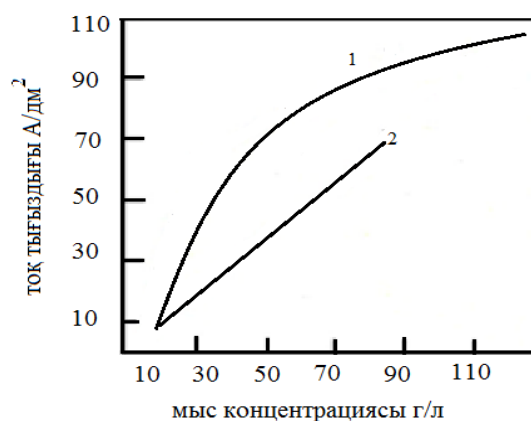
<i>Кемшіліктер</i>	<i>Себептері</i>	<i>Жою әдістері</i>
Мыс қабатының көтерілуі және қыртыстануы	Бетінің нашар дайындалуынан	Бетін дайындауды жақсарту
Мыс қаптамасының беті дөрекі кедір - бұдыр болуы	Электролиттердің механикалық қоспалармен ластануы	Электролитті өңдеу
Бөлшектің шошақ жерлерінде және жиегінде күңгірт қызыл аймақтар болады	Тоқ тығыздығының жоғары болуынан	Тоқ тығыздығын төмендету немесе араластыру

Мыс қаптамасының бетінде жылтыр жолақтар пайда болады	Полирлейтін пастадағы органикалық қосылыстармен электролиттің ластануы	Электролитті активтелген көмірмен немесе 1г/л калий перманганатымен тазалайды
Мыс қаптамасының бетінде қара және қоңыр жолақтар пайда болады	Ауыр металдардың (мышьяк, сурьма, т. б) қоспаларымен ластануы	Электролитті тоқпен өңдеу
Мыс купоросының ванна түбіне кристаллизациялануы	Электролитте мыс купоросының концентрациясы шамадан тыс жоғары болуынан	Жарты электролитті төгеді және қалған электролитті сумен сұйылтады

Фторборатты электролиттерде мыстау

Соңғы уақытта қаптамаларды қаптау үшін борфторсутекті электролиттер кең таралып келеді. Бұл электролиттер темірлеу, мырыштау, кадмийлеу, мыстау, никельдеу, қалайылау және басқа да қаптамаларды қаптау үшін жақсы зерттелген.

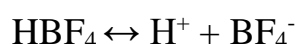
Тез арада мыстау үшін фторборат электролитін ұсынуға болады. Бұл электролиттің негізгі кемшілігі - болат бөлшектерін тікелей мыстауға болмайды. **Борфторсутекті** электролиттердің басты ерекшеліктері: тұнатын металл тұздарының жақсы ерігіштігі, ерітінділердің жоғары тұрақтылығы, жоғары тоқ тығыздығында (30-35А/дм²) үрдісті жүргізу мүмкіндігіне ие, тұнбалары тығыз ұсақ кристалды құрылымды. **Бор фторлы** электролиттердің шашырау қабілеттері қышқыл электролиттердегідей. Сондықтан мұндай электролиттерді әсіресе жартылай фабрикаттарға немесе қарапайым формадағы бұйымдарға қаптамалар қаптау кезінде қолдану тиімді. Мысты борфторсутекті электролиттерден біршама жоғары тоқ тығыздығында күкірт-қышқылды электролиттерде мыстандыруға қарағанда біршама ұсақ кристалды мыс тұнбаларын алуға болады (1 - сурет). Күкірт қышқылды электролиттердегідей борфторсутекті электролиттерде мысты темірге тікелей қаптауға болмайды, никельді немесе мысты астыңғы қабат болу қажет (цианды электролиттерден тұндырылған).



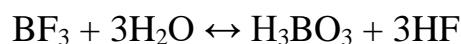
1-сурет. Мысты **фторборатты** электролитте мүмкін болатын ток тығыздығына мыс концентрациясының әсері

1) араластыруды қолдану; 2) араластыруды қолданбау.

Борфторсутекті қышқылдардың қасиеттері мен оларды дайындау әдістерін И.Г. Рысс толық зерттеген. Борфторсутек қышқылы HBF_4 сулы ерітіндіде H^+ және BF_4^- иондарына диссоциацияланатын күшті комплексті қышқыл болып табылады:

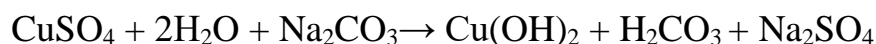


BF_4^- ионы берік комплекс, BF_3 және F^- иондарына өте аз дәрежеде диссоциацияланады. Үшфторлы бор BF_3 суда бор және фторсутек қышқылдарын түзе отырып біртіндеп гидролизге ұшырайды:

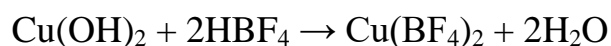


Осы реакцияның нәтижесінде F^- ионының концентрациясын өте аз деп есептеуге болады. Өйткені, **борфторсутекті** мысты электролит жоғары температурада 5 – 6 айда шыны ваннада болғаннан кейін айырылудың ешқандай белгісі байқалмады.

Фторборатты мысты электролитті дайындау үшін мыс сульфатын ыстық суда ерітеді де, үнемі араластыра отырып, натрий карбонаты ерітіндісін қосады.



Тұнбаға түскен мыстың қосылысын 5 – 6 рет декантациямен жуады және ерітіндіге борфторсутек қышқылын қосады.



Мыс тұзымен бірге электролитте бос күйінде бор және борфторсутек қышқылдары болуы керек. Процестің ағымын бақылап отыру үшін

электролиттің тығыздығы мен рН-ын өлшейді, түзетулер үшін мыс карбонатын немесе натрий карбонатын қосады (егер рН-ты көтеру қажет болса) немесе борфторсутек қышқылын (егер рН-ты төмендету керек болса) қосады.

Борфторсутекті электролиттерде мыс тұзының диффузиялану коэффициенті күкірт қышқылынан 6 есе жоғары, оның жоғары рұқсат етілген тоқ тығыздығы осымен түсіндіріледі. Мысты борфторсутекті электролиттер мыс тұзының жоғары ерігіштігіне ие, тіпті мыстың мөлшері 180 г/л болған кезде де тұздың кристалдану қаупі туындайды, ал күкірт қышқылды электролиттерде мыстың мөлшері 60 г/л - ден аспауы керек. Борфторсутекті ванналарда концентрациялық поляризация және шлам түзуге бейімділік күкірт қышқылдыға қарағанда аз болады. Фторборатты электролит күкірт қышқылдыдан қымбатырақ болғанымен біршама жоғары тоқ тығыздығын қолдану мүмкіндігі оны кейбір жағдайларда біршама үнемдірек етеді, құрал-жабдыққа, еңбек ақыға және т.б. жұмсалатын шығындар азаяды. Бұл электролиттер қарапайым формадағы бұйымдарға немесе жартылай фабрикаттар - сым темірлер, ленталарға, беттерге және т.б. салыстырмалы қалың қаптамаларды қаптауда ерекше тиімді. Электролиттегі мыстың концентрациясын арттырғанда рұқсат етілетін тоқ тығыздығы өсетіні анықталған. Бөлме температурасында мыстың концентрациясын 17 - ден 125 г/л ге дейін көтергенде рұқсат етілетін тоқ тығыздығы 2 - ден 30 А/дм² - дейін артады. Барлық сынақтан өткізілген электролиттерде қаптамаларды тұндыру кезінде температура мен араластыру қарқындылығының артуымен рұқсат етілетін тоқ тығыздығы артады. Төменде мыстандыруда қолданылатын фторборатты электролиттердің екі типтік құрамы келтірілген г/л:

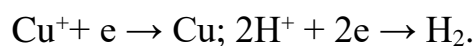
	I	II
Cu(BF ₄) ₂		225 450
HBF ₄		15 30
H ₃ BO ₃		15 30
рН	1,2-1,7	0,2-0,6

Жоғарыда көрсетілгендей, мыс тұзының концентрациясы, температура және араластыру қарқындылығы неғұрлым жоғары болған сайын рұқсат етілетін тоқ тығыздығы соғұрлым көп болады.

Сілтілі электролиттерде (цианды) мыстау

Жалпы сипаттама

Улылығына және тұрақсыздығына қарамастан цианидті электролиттерді өндірістерде кеңінен қолданады. Артықшылығы: ұсақ кристалды құрылысты тұнбалар береді, кеуексіз, болатқа тамаша жабысады, шашырау қабілеті жақсы. Цианидті электролиттерде мыс бір валентті ион түрінде катодта тұнады. Бірақ бұл электролитте тоқ шығымы 100% емес, мыспен қатар катодта сутегі бөлінеді. Сондықтан катодта екі реакция жүреді.



Мыс цианидінің натрий цианидімен реакциясы:



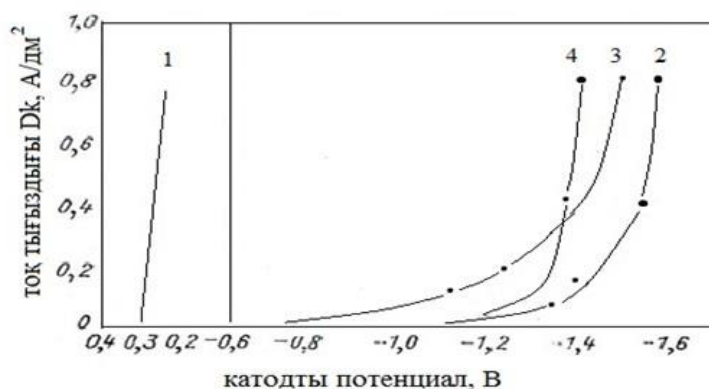
Теңдеуге байланысты, 1г мыс цианидіне 0,55 г натрий цианидін қосады, электролиздің қалыпты жүруін қамтамасыз ету үшін аз ғана натрий цианидінің артығын қосады (шамадан тыс артық болуы тоқ шығымын төмендетіп жібереді). Электролитте ауадағы көмір қышқыл газымен цианидтер әрекеттесіп натрий карбонаты көбейеді. Осыған байланысты цианидті электролитте мыстауда температураны жоғарылатуға және ауада араластыруға болмайды. Мысты цианидті электролиттерде анодтың еруін қамтамасыз ету үшін және бос цианидтің концентрациясын минимумға жеткізу үшін активаторлар (калий раданиді немесе сегнет тұзы) қосады.

Цианды ерітінділердегі мыстың электр әсерінен тұнуы, қолайлы болып саналатын қышқыл ерітінділерінен айтарлықтай ерекшеленеді.

Бәрінен бұрын бұл берік комплекс иондарын түзуінен және олардың нашар диссоциациялануынан, мыс иондарының активтігі цианды ерітінділерде төмен болатындығы соншалық, оның потенциалы қышқылды ерітінділерден 1В - қа төмен болады.

Тоқ тығыздығының жоғарылауымен мыстың катодтық потенциалы қышқылды электролиттермен салыстырғанда керісінше цианды электролиттерде электр терістілікке қарай ығысады **(1-сурет)**, ол металдың катод бетінде кристалдану жағдайын анықтайды, осы жағынан алып қарағанда цианды электролиттердегі жағдайлар тиімді. Бұл катодтық потенциал тоқ тығыздығының артуына байланысты тез жоғарылайды. Бірақ тоқ тығыздығын шексіз жоғарылатуға болмайды, себебі металдың тоқ бойынша шығымы нөлге дейін жетуі мүмкін.

Цианды электролиттердің қышқылды электролиттерден ерекшелігі - мыс потенциалының бос цианид концентрациясына **тәуелді айтарлықты** өзгеруі болмақ. Ал қышқыл электролиттерде бос күкірт қышқылы мыстың потенциалын шамалы ғана өзгертеді. Егер 1 литр ерітіндіде 9 грамм циан тұз түріндегі (0,1М CuCN) мыс және 13 г/л KCN болса, мыс потенциалы **-0,60 В** болады. Ал **26 г/л KCN болса, бұл потенциал -0,964 В** болады. Егер **65 г/л болған жағдайда -1,169 В**. Катодтық поляризация электролиттегі мыс тұзының концентрациясына тәуелді, ал қышқыл электролиттерде болса бұл әсер өте мардымсыз. Анодтық үрдіс цианды ерітінділерде айтарлықтай поляризация арқылы жүреді, оның шамасы бос цианидтің мөлшерімен анықталады. Цианид жетіспеген жағдайда анодтар пассивтеніп, еруі тоқтайды.



1-сурет. Мыс электролиттерінің поляризациялық қисығы

Мысты электролиттердің поляризациялық қисықтары:

- 1) **1,5н CuSO₄** + 1,5н H₂SO₄ құрамды күкірт қышқылды электролит;
- 2) **0,25н CuCN** + 0,6н 0,25н Na₂CO₃ құрамды электролит;
- 3) **45°C** температурадағы (2) электролит;
- 4) **Na₂S₂O₃** қатысындағы (2) электролит.

Бос цианидтің болуы тиісінше катодтық және анодтық үрдістерге екі жақты әсер етеді, алғашқысына (катод үрдісіне) бос цианидтің минималды мөлшері қажет (катодтық ток тығыздығын жоғары ұстаған сайын, электролитте цианид аз болады), екіншіге (анод үшін) - максимал цианид мөлшері қажет (ток тығыздығының жоғары болуы анодты пассивтендіреді, цианид мөлшері де соғұрлым жоғары болады). Бұл жағдайлар электролитте мыс тұзынан соң негізгі компонент болып табылатын цианид концентрациясын таңдау аралығын айтарлықтай шектейді.

Көптеген цианид электролиттерінде жоғары ток тығыздығын қолдануға мүмкіндік беретін тәсілдерді қолдануға болмайды, мысалы, араластыру не температураны жоғарылату цианидтің гидролизін жоғарылатады. Цианидті электролиттер тыныштық қалыпта және бөлме температурасының өзінде, ауадағы көмірқышқыл газын жұту салдарынан, қышқыл электролиттерге қарағанда жылдам бұзылады.

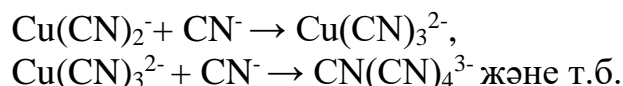
Цианидті электролиттерде мыстың бір валентті иондары тотықсызданып, катодқа тұнады. Теориялық тұрғыда 1 А·сағ. алынған мыс, екі валентті ион түрінде болатын қышқылдық электролиттерге қарағанда 2 есе жоғары болады.

Цианидті электролиттерде мыстың тепе - теңдік потенциалы күшті электртерістілік мәнге ие және ток тығыздығын арттырғанда потенциал электртерістілік мәнге қарай ығысатындықтан, жоғары ток тығыздықтарында (А/дм²) цианид электролиттерінде мыстың тұнуы мүмкін емес деген пікірдің пайда болуына негіз болды. Шындығында, бұл араластырылмаған және қыздырылмаған сұйытылған цианидті электролиттер үшін дұрыс қорытынды.

Негізгі компоненттер және олардың қолданылу орны

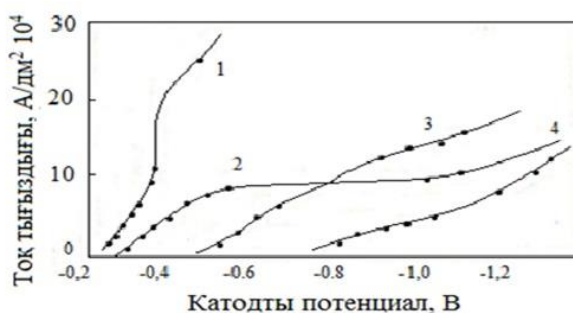
Қазіргі кезге дейін цианидті электролиттерде мыстың комплексті иондарының құрамы туралы дәл мәліметтер жоқ. Бос цианидті артық мөлшерде қосу катодтық поляризацияның айтарлықтай жоғарылауына әкеліп

соғатыны белгілі және бұл берік комплексті иондарының түзілуімен байланысты:



2-суретте 15°C та екі цианидті электролитте (0,1н [CuCN/NaCN] (I электролит) және 0,1н [CuCN·2NaCN] (II электролит)) поляризациялық қисыққа араластырудың әсері көрсетілген. 2-суретте екі электролитте де араластыру катод потенциалын жақсартатындығы көрсетілген, әсіресе I электролитте оның әсері жоғары, бұл жерде поляризация концентрациялық сипатта екендігі байқалады. Температураның артуы да осыған ұқсас әсер етеді, оның үстіне II электролит үшін бұл әсер араластыруға қарағанда күрт өзгеруімен сипатталады.

Бірқатар зерттеулер негізіне сүйене отырып, мыс цианидінің электролиттерінде поляризация әр түрлі аралас сипатқа ие болады деуге болады. Сондай - ақ комплекс құрамы қарапайым болған кезде концентрациялық поляризация басым болады да, комплекс ионының құрамы күрделі болған кезде химиялық поляризация басым болады.



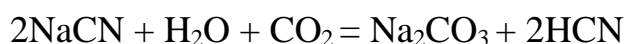
2 -сурет. Цианидті электролиттерде араластыруды қолданғанда мыстың катод потенциалына әсері

15°C-та цианды электролиттерде мыстың катодты потенциалына араластырудың әсері

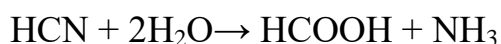
- 1) электролит араластыру кезінде (1), 2) араластырусыз, 3) электролит (2) араластыруымен, 4) электролит (2) араластырусыз

Осылайша, $\text{Na}_2\text{Cu(CN)}_3$ түзілу үшін қажет негізгі компоненттер мыс цианидінің комплексті тұзы және бос цианид болып табылады. Осы екі компоненттің концентрациясы электролиз режимімен бірге катод және анодтағы ток тығыздығының шегін, ток бойынша шығымды және тұнба сапасын анықтайды.

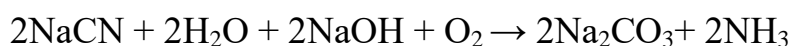
Сілті жетіспеген кезде цианидтің ыдырауы ауадағы CO_2 әсерімен улы синил қышқылының түзілуімен қатар жүреді:



Синил қышқылы өте тұрақсыз, сумен әрекеттесіп құмырсқа қышқылын және аммиак түзеді:



Бірақ натрий гидроксидінің біршама мөлшері болса, синил қышқылы түзілмейді:

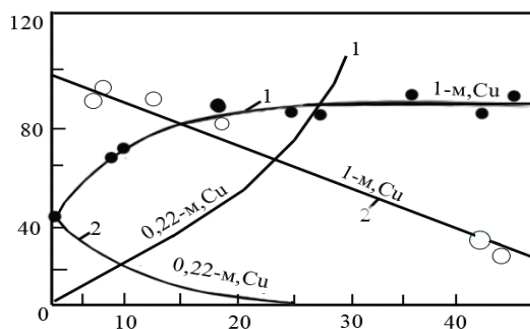


Осы себепке байланысты ваннада NaOH жоғары концентрациясын ұстап тұру керек және NaCN концентрациясын периодты тұрғыда түзетіп отыру керек. Уланып қалмау үшін ваннада мықты вентиляция болуы тиіс.

Ертеректе егер жаңа даярланған электролитте NaCN-тің 10 - 20 г/мл мөлшері жеткілікті болса ваннадағы бос цианид мөлшері электролиттің сақталу уақытына қарай әр түрлі болады деп саналатын. Бұрыннан бері жұмыс жасап тұрған электролитте жоғарылау болады. Бұл жағдайды анод бетінде нашар еритін карбонаттардың түзілуінің нәтижесінде ерігіштігінің төмендеуімен түсіндіріледі.

Электролиттерде мыстың концентрациясы аз және карбонат мөлшері төмен электролиттерден артықшылығы тоқ бойынша жоғары шығымды сақтай отырып, анод және катодта жоғары тоқ тығыздығын қолдануға мүмкіндік береді. Көбіне қышқыл электролиттердің орнына цианид электролиттерін мыстандыру тиімдірек болады. Бұл кезде мыс бір валентті күйден бөлінетіндіктен үрдіс жылдамдығы артуы тиіс. Карбонаттардың мынадай электролит құрамдары үшін әсері көрсетілген, г/л: 90,0 CuCN, 122,0 NaCN_{жалпы}, 21,6 NaCN_{бос}, 44,0 Na₂CO₃

2А/дм² катодтық және анодтық тоқ тығыздығындағы тоқ бойынша шығымның мәні мен бос күйіндегі цианид концентрациясы арасындағы қисық кәдімгі тәуелділікті көрсетеді (3-сурет), бос цианид мөлшерінің жоғарылауына байланысты анодты тоқ бойынша шығымы артады, ол катод бойынша **тоқ бойынша** шығымы төмендейді. Дегенмен, анодтағы тоқ бойынша шығымының қисығы қаныққан және сұйытылған (мыс бойынша) электролиттерде бір-бірінен ерекшеленеді. Тоқ бойынша катодтық шығым қаныққан электролитте бос цианидтің жоғары концентрациясында түзу сызықты өзгереді, ал сұйытылған электролитте қисық сызықты өзгереді.



3-сурет. Мыстың әр түрлі концентрациясында анодтық (1) және катодтық (2) тоқ бойынша шығымға бос цианидтің әр түрлі концентрациядағы әсері. Электролит құрамында 44 г/л Na_2CO_3 бар $D_k = D_a = 2 \text{ А/дм}^2$, температура 23°C

Қаныққан электролиттерде анодтық және катодтық тоқ бойынша шығым бос цианид концентрациясы 9 г/л болғанда 80% болады, ал сұйытылған электролиттерде бос цианид концентрациясы 7,5 г/л кезінде тоқ бойынша шығым теңеседі және тек 20% ғана болады. Қаныққан электролиттерде карбонаттар концентрациясының 0 ден 140 г/л аралығында өзгеруі катодтық поляризациялану шамасына айтарлықтай әсер етпейді. Бұл кезде анодтық поляризациялану жоғары ток тығыздығында төмендейді және ток тығыздығы төмен болса жоғарылайды. Жартылай жылтыр мыс жабындысын алу үшін электролитке ондық үлестегі г/л гидросульфит қосады. Бұл қоспаның әсері тиімді болуы $\text{CN}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{CNS}^- + \text{SO}_3^{2-}$ реакциясы бойынша роданид түзілуіне байланысты болатыны айтылған.

Жоғарыда көрсеткеніміздей, бос күйіндегі цианид катод және анод процестерінің өтуіне кері әсер етеді. Электролитте бос цианид концентрациясы қаншалықты төмен болса, катодтың ток тығыздығының шегі және катодтағы ток бойынша шығым соншалықты жоғары. Бірақ сонымен қатар анодтағы ток тығыздығының мүмкіндік шегі және анодтағы ток бойынша шығым күрт төмендейді. Бұл жағдайды болдырмау үшін электролитке бос цианид концентрациясын минимумға дейін азайтуға мүмкіндік беретін анод депассиваторын қосады. Сонымен қатар температура жоғарылата отырып және араластыруды қолданғанда электролит тұрақтылығы мен ток тығыздығын арттыруға болады. Ток бойынша жоғары шығымның өзінде тұнба ұсақ кристалды болады. Мұндай депассиваторлар ретінде сегнет тұзы және калий роданиді KCNS қолданылуы мүмкін. Сегнет тұзының қатысында анодтағы ток тығыздығын арттыру мүмкіндігі мыс цианидінің электролитінде өтетін анодтық процестердің сипатымен түсіндіріледі. Төменде кейбір мыс цианидтері электролиттерінің құрамы және режимдері келтірілген.

1. Сұйытылған электролит:

CuCN ... 15 температура $22-24^\circ\text{C}$

NaCN ... 22 ток тығыздығы

Na₂CO₃...15-3 А/дм²..... 0,5-1,2
 η_к, %..... 30-60

2. Сегнет тұзы ерітілген ванна:

CuCN.....26	KNaC ₄ H ₄ O ₆ *H ₂ O 45
NaCN _{жалпы} 35	Температура, 55 - 70 °С
Na ₂ CO ₃ 30	Тоқ тығыздығы,
NaOH..... рН = 12,6	А/дм ² 1,5 - 6
η _к , %..... 30-70	

2. Роданидті жоғары өнімділікті ванна:

CuCN..... 120	Тоқ тығыздығы
NaCN..... 135	А /дм ²
NaCNS.....15	катодта 1 - 4
NaOH..... 30	анодта. 1 - 2
Тоқ бойынша шығым η _к = η _а , %..... 99	
Температура, °С70-80	

Мыстауға арналған қарапайым цианидті электролиттің құрамы төмендегідей (г/л):

Мыс цианиді – 50 - 90

Натрий цианиді – 10 - 20

Процесті суықта 2 – 3 А/дм² катодты тоқ тығыздығында жүргізеді, тоқ шығымы 70 - 85%. Анодтар таза мыс болу керек. Барлық цианидті электролиттерде анодтық және катодтық беттік аудандарының арақатынасын ұстап тұру керек, ол пассивтенуден арылу үшін, әсіресе төмен температурада және бос цианидтің құрамы аз болу үшін 2:1-ге тең болу керек.

Цианиді электролиттермен мыс қаптамасын қондырудың кемшіліктері кестеде көрсетілген:

<i>Кемшіліктері</i>	<i>Себептері</i>	<i>Жою әдістері</i>
Мыстың тұнуы баяу жүреді. Анодтар таза және жылтыр	Катодта тоқ тығыздығы жоғары болуынан	Катодтық тоқ тығыздығын төмендету
Сутегінің қарқынды бөлінуі	Мыс концентрациясының төмен болуынан	Электролитке мысты қосу (үстемелеу)
Мыс қаптамасының бетінде қара және қоңыр түстер пайда болады	Тоқ тығыздығы жоғары болуынан	Тоқ тығыздығын төмендету
Анодтың электролитке жақын жатқан жері көк түске боялады;	Цианидтердің концентрациясының төмендеуінен немесе	Натрий цианидін қосу; анодты тазалау; анодтық тоқ

анодта ашық сұр немесе қоңыр түсті қақ пайда болады	жоғары анодтық ток тығыздығынан	тығыздығын төмендету
---	---------------------------------	----------------------

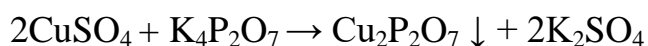
Пирофосфатты электролиттермен мыстау

Барлық цианидті электролиттердің ішінде болат, мырыш құймалары және алюминийді мыспен қаптау үшін қолданылатын электролиттердің ішінде пирофосфатты электролит ерекше назар аударуға тұрарлық. Мыстың пирофосфатты комплексті иондарының жақсы ерігіштік және тұрақтылық қасиеттері бұрыннан белгілі болды. Пирофосфатты электролиттерде мыс $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ комплекс түріндегі анион түрінде басымырақ болады. Бос пирофосфат мөлшері шамалы артық болса, онда екі зарядты анионның $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$ болуы мүмкін. Алты зарядты аниондардағы массалық қатынас $\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Cu} = 5,48$; артық мөлшерде $\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Cu} = 7,0 : 1 - 7,5 : 1$ массалық арақатынаста болатын пирофосфат бос күйінде болады. Суда жақсы еритін калий тұзы $[\text{K}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ судың 5 - 6 молекуласымен кристалданады. Натрий тұзында су молекуласы көбірек, оның формуласы $[\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ формуласына сәйкес. Калий тұзының натрий тұзына қарағанда артықшылығы суда жақсы ерігіштігінде ғана емес, сонымен бірге жақсы электрөткізгіштігімен де ерекшеленеді. Себебі, калий иондары натрий иондарына қарағанда қозғалмалы келеді. Қалың мыс қаптамалардың болат бұйымнан жасалған негізбен берік байланысын қамтамасыз ету үшін бұйымды пирофосфаттың артық мөлшерінде пирофосфат электролитінде мыстың жұқа қабатымен қаптау қажет, ал мырыш балқымасынан жасалған бұйымдар үшін - мыстың жұқа қабаты цианид электролитінде жасалады. Бұлардан басқа, электролит тұрақтылығы және өнімді нәтижеге қол жеткізу азот қышқылының және аммиактың біраз мөлшерін қосумен қамтамасыз ететіндігі анықталды. Ал мыстың алғашқы қабатын қондыруға қосымша адденда, мысалы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ қолданады.

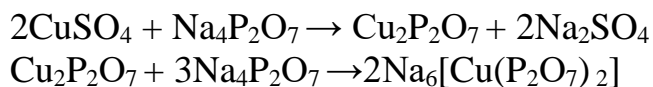
Жоғарыда айтылғандай, мыс цианид электролиттерінде ток тығыздығы 0,3 - 0,5 А/дм² болғанның өзінде катод потенциалы қышқыл электролиттердегіге қарағанда 1В - қа теріс болады. Пирофосфатты мыс электролиттері цианид электролиттерінің сапалы орынбасушылары болу үшін, олардағы катодтық поляризация шамамен дәл сондай болуы қажет. Бұл болатпен мыс қабатының жеткілікті дәрежедегі берік ілінісуі үшін және металдың біркелкі таралуы үшін қажет. Пирофосфатты электролиттерде мыс қаптамалары өте жұқа құрылысты болып келеді. Бұл қасиеті оларды цементтациядан және азоттанудан сақтандырғыш ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Азоттанудан 520С температурада 72 сағат бойы сақтау үшін 40 мкм қалыңдықтағы мыс қаптамасы жеткілікті. Жұқа қабатты қаптамаларда тұнба біртекті, жылтыр немесе жартылай жылтыр болады. Бұл мыс қаптамасын тегістемей (полирлеу) жылтыр никельдің сапалы қаптамасын қондыруға мүмкіндік береді. Мыстың қалың қабатты 50 - 100 мкм қалыңдығында кедір-бұдырлар болмайды, қаптама жақсы тегістеледі. Пирофосфатты электролиттердің қышқыл

электролиттерден артықшылығы -шашырау қабілеті өте жақсы, мардымсыз сілті қатысында электролиттің инерттілігі, терең қапталуы қиын беттерді желінуден қорғауға мүмкіндік береді.

Мыстың қалың қабатын қондыру мыс – никель - хром сызбанұсқасы бойынша пирофосфатты электролитте қорғаныштық - декоративтік хромдауда аса маңызды. Дегенмен, қорғаныштық - декоративтік хромдауда мысты толықтай никельмен алмастыру тиісті әсер бермейді. Никель қабатының бір бөлігін, мыс қабатының қалыңдығын өзгерте отырып алмастыру техникалық – экономикалық жағынан үйлесімді болады. Пирофосфатты электролиттер осы мақсаттар үшін басқасына қарағанда тиімдірек. Себебі, бұл электролиттерде біртекті ұсақ кристалды жақсы тегістелетін қаптамалар алынады. Осы қорғаныш - декоративтік хромдалатын мырыш құймаларына қатысты болады. Пирофосфатты электролиттерді даярлау аса күрделі емес. Мыстың күкірт қышқылды ерітіндісіне 30-40⁰С – да калий пирофосфатының ерітіндісін реакция жүретіндей көлемде аз – аздан қосады:



Немесе мыс сульфаты натрий пирофосфатымен әрекеттескенде күрделі комплексті тұз түзіледі:



Мыс пирофосфатының түзілген тұнбасын сүзіп, SO_4^{2-} иондарынан толық тазарғанша жуады. Жуылған тұнбаға мыстың ерігіш комплексі түзілу үшін және бос пирофосфаттың қажетті артық мөлшері болу үшін 30 - 40⁰С - та қыздырылған калий пирофосфаттың сондай мөлшері қосылады. Ғалымдар болатты алдын ала мыспен қаптау үшін келесідей құрамдағы электролитті және режимді қолдануға кеңес береді, г/л:

Cu.....	10	Температура, ⁰ С.....	20
P ₂ O ₇	250	Тоқ тығыздығы, А/дм ²	0,5-1,0
P ₂ O ₇ :Cu.....	25	Уақыты, мин.....	0,5-1
pH.....	8,5-9	Қабаттың қалыңдығы, мкм.....	0,05-0,2

Жұмыс ваннасында электролиттің төмендегідей құрамын, г/л және келесідей режимді сақтауға кеңес беріледі:

Cu.....	22,5 - 30	pH.....	8 – 8,5
P ₂ O ₇	170 - 210	Температура, ⁰ С.....	38-60
NO ₃	7,5 – 15	Тоқ тығыздығы, А/дм ²	7- ге дейін
NH ₃	0,5 – 2,0	Араластыру.....	ауада немесе механикалық

Пирофосфатты электролитте қорғасын, цианид және майлар зиянды қоспа болып табылады (цианид, цианидті электролитте жұқа мыс жабындысы жасалған бұйыммен бірге келеді). Пирофосфатты электролиттердің сілтілігі өте аз болғандықтан, бұйымды дайындауға әсіресе, бетті майдан тазартуға көп көңіл бөлген жөн. Алғашқы мыс қаптамасын жасау ваннасына, анодтың ерігіштігін арттыратын және электролиттің буферлік қасиетін жақсартатын $C_2O_4^{2-}$ ионы қосылады. Жұмыс ваннасында аммоний иондары тұнбаның сыртқы түрін және анод ерігіштігін жақсартады. NO_3^- иондары сутегі иондарын қосып алуының нәтижесінде тоқ тығыздығының қолданылу шегін арттырады:



Жұмыс ваннасына, нашар жуылған цианид электролиттерінде алдын ала мыспен қапталған мырыш бұйымдармен бірге түскен цианид әсерінен дақтары бар, бір қалыпсыз қаптамалар түзілуі мүмкін. Бұл құбылысты қысқа мерзімде калий пирофосфатының ерітіндісінде катодтық өңдеу арқылы алдын алуға болады. Мыс цианидінің комплексті қосылысының гидролизі нәтижесінде түзілетін $CuCN$ іздеріне бөлінген сутегімен жойылады, не металға дейін қалпына келеді. Органикалық қосылыстарды, цианид сияқты перманганат ерітіндісімен не сутек пероксидімен залалсыздандырады. Пирофосфатты электролиттерде *анодтың пассивтенуі* мыс қаптамаларын алудағы кемшіліктердің бірі болып саналады. Мыстың пассивтенуі зерттелген жағдайларда, сонымен қатар көптеген анодтық пассивтену жағдайларында келесі теңдеумен анықталады:

$$(i - i_{кр}) \tau^n = K$$

Мұнда i - ток тығыздығы

$i_{кр}$ - ток тығыздығының шегі

τ – пассивтену уақыты $i > i_{кр}$ болғанда

K - тұрақты, ол η 0,5 тен- 3 ке дейінгі аралықта өзгереді.

$i_{кр}$ анықтау үшін $i - 1/\tau^n$ координатасында түзу сызық тұрғызады және оны $1/\tau^n = 0$ болғанша экстраполирлейді. Құрамы $Cu^{2+} = 1$ н, $P_2O_7^{4-} = 1$ н, рН = 8,5 және $t = 60$ °С электролит үшін түзу сызықты тәуелділік $n = 1$ - ге тең. Осы кездегі $i_{кр} = 2,25$ А/дм², ал тұрақтылық $K = 3,71$, егер τ – минутпен өлшенсе, i А/дм² белгіленеді.

рН 8,5 тен 6 - ға дейін төмендесе, $i_{кр}$ 3 тен 0,6 А/дм²- ге дейін төмендейді. Ал $\tau^n = K$, **қышқыл қосқанда** $[Cu(P_2O_7)_2]^{2-}$ анионының концентрациясы жоғарылайды және анодта кристаллизацияланатын мыс пирофосфатының түзілуі жүреді:



0,1 н - дан 1 н - ға дейін $P_2O_7^{4-}$ - $i_{кр}$ концентрациясының өсуімен $i_{кр}$ 2,1 - ден 3 А/дм² дейін жоғарылайды, $P_2O_7^{4-}$ концентрациясының ары қарай өсуі $i_{кр}$ әсері болмайды.

20 - тан 80⁰С - қа дейін температураның көтерілуі электродтан анодтық реакция өнімдерінің шығуын қамтамасыз етіп, $i_{кр}$ 0,8 - ден 3,5 А/дм² дейін жоғарылауын тудырады.

Абсицисс өсіне мыс электродымен салыстыра отырып өлшенген аса кернеу берілген. $Cu^{2+} = 1$ н, $P_2O_7^{4-} = 1$ н, рН = 8,5 электролитте **критикалық** тоқтың пассивациясы барлық температурада аса кернеу мәнімен сәйкес келеді.

$i_{кр}$ мәнін жоғарылату үшін қосымша адденд қосады, мысалы, $C_2O_4^{2-}$, анодтағы Cu^{2+} иондарының активтілігін төмендетеді. Мыс иондарының ерігіштігі анионды қосымшаны қосқанда, $Cu_2P_2O_7$ ерігіштігіне қарағанда жоғары болады. Ескеретін жай, пирофосфатқа қарағанда оксалатты комплекстің тұрақтылығы төмен. Сондықтан $[C_2O_4]^{2-} : [P_2O_7]^{4-}$ қатынасы ерітінді көлемімен салыстырғанда анодтық қабатта жоғары болу мүмкін.

Катодтық үдеріс. $P_2O_7^{4-}$ иондарының құрамы өскен сайын катодтық аса кернеу жоғарлайды. Себебі тебіліс күшінің әсерінен (катодтық үрдіс теріс зарядты бетте жүреді) алты валентті $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ иондардың разрядталуы өте аз.

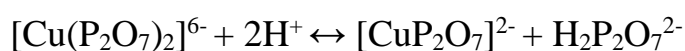
Қос электрлі қабаттың әсерінен бір координациялық топты жоғалту арқылы комплекстің біртіндеп ыдырауы жүреді:



Түзілген екі зарядты анионның электрод бетіне жылжуы жеңіл болады.

20 - тан 80⁰С - қа дейін температураның көтерілуі мыстың бөлінуін жоғарылатады. Оның себебін разрядталу жеңілдеп, комплексті анионның катодқа диффузиялану жылдамдығымен түсіндіруге болады.

Электролитті қышқылдағанда келесі реакция бойынша анионның $CuP_2O_7^{2-}$ құрамы жоғарылайды:



$[CuP_2O_7]^{2-}$ - **ионының** тұрақтылығы мен заряд шамасы $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ - **ионына** қарағанда төмен, соның әсерінен мыстың бөлінуі жеңіл болады.

Пирофосфатты электролиттер улы емес, бірақ тұздың бағасы жоғары болған соң қолданылуы шектеулі.

Бақылау сұрақтары

1. Мыс электролиттерінің екі негізгі тобын білесіз бе? Артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?
2. Мыс электролитінің күкірт қышқылында болат бөлшектерді неге жабуға болмайды?
3. Мыс электролиттерімен жұмыс кезінде қандай сақтық шараларын қолдану қажет?
4. Цианисті электролиттерді алмастырғыштар бар ма?

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.: Металлургия, 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.