

12- дәріс.

Электрхимиялық жолмен қаптамалардың түзілу жағдайлары

Электродтық үдерістердің механизмі өте күрделі және оны зерттеу үлкен мәселеге айналып отыр. Катодтық және анодтық үдерістер сатылы тұрғыда жүреді және бірнеше сатыдан тұрады. Сонымен қатар, сулы ерітінділерде оң және теріс зарядтардың орталығы сәйкес келмейтін су молекулаларының диполы жүретінін ескеру қажет. Металл катиондары ерітіндіде өзіне қарама қарсы зарядталған полюсті өзіне тартып, ал аттасты тебеді. Сондықтан, әрбір металл катиондары су молекулаларының қабығымен(оболочка) қоршалған.

Бірінші сатыда катиондар катодқа миграцияланады. Олар мұнда біртіндеп гидраттық қабықтан арылады да, катод бетімен байланысып, оған адсорбцияланады. Келесі сатыда электрондар катодтан шығып (катодты тастап) катионның электрондық сыртына (оболочкасына) қосылып, нейтралды металл атомына айналады және пайда бола салысымен катодта адсорбцияланады.

Мұнымен катодтық үдерістер тоқтап қалмайды, соңғы өнім атом емес, металл кристалдары және түзілген атомдар жаңа кристалдар түзуі мүмкін немесе түзілген беткі кристалдардың үсті - үстіне өсуі мүмкін.

Электродтық реакцияның жылдамдығы ең баяу сатысының жылдамдығымен анықталады. Бір немесе бірнеше сатыдағы кез – келген тежелу катод поляризациясын (асқын кернеулік) тудырады және оның потенциалы теріс жаққа қарай ығысады. Электрод потенциалының тепе - теңдік мәні мен тепе - теңдік емес мәнінің айырмасы электрод поляризациясының шамасын береді.

$$\eta = E_{T-T} - E_i$$

E_{T-T} – тепе- теңдік потенциалы

E_i – поляризация потенциалы

η – электрод поляризациясы немесе аса кернеу деп аталады.

Электрод поляризациясы системада өтетін тоқ шамасына тәуелді: тоқ тығыздығы өскен сайын поляризация да өседі. Сонымен қатар катодтық поляризация (аса кернеу) мен тұнба (қаптама) құрылысы арасында белгілі бір байланыс бар. Көптеген зерттеу мәліметтері бойынша электрод поляризациясы өскен сайын түйірдің (зерна) өлшемі азая береді. Сондықтан да поляризацияны жоғарылататын барлық факторлар қабыршақтың құрылысына жақсы әсерін тигізеді.

Электрод поляризациясы электродтық үдерістің жылдамдығын баяулатады. Процестің жылдамдығы ең баяу сатысына байланысты. Процестің қай сатысы баяу екені анық болған жағдайда поляризация орынына аса кернеу дейтін ұғым қолданылады. Электродтық процестің табиғатына байланысты аса кернеуді бірнеше түрге бөлуге болады, атап айтсақ диффузиялық, өтпелі (переходной), реакциялық, кристаллизациялық және т. б.

Электрхимиялық жолмен қаптамалардың түзілу механизмі

Гальваникалық қаптамалар айқын кристалды құрылысқа ие, сондықтан металдардың катодтық тотықсыздануы **электркристаллизация** деп аталады. Көптеген зерттеулерде қаптаманың құрылысы неғұрлым майда және тығыз болса, соғұрлым жақсы қасиеттері жоғары болатыны көрсетілген.

Электркристаллизация үдерісінің кинетикасы екі негізгі параметрлерден тұрады: кристаллизация орталығының түзілу жылдамдығы немесе уақыт бірлігімен, беттік бірлікпен және сызықты жылдамдықпен өсуінен туындайтын кристалды ұрық. Кристалдың шамасы осы жылдамдықтың арақатынасына тәуелді.

Ерітіндіде қатты фаза кристаллизациясында кристалдық ұрықтың пайда болу жылдамдығын анықтайтын фактор қанығу дәрежесін (β) төмендегі формуламен өрнектеуге болады:

$$\beta = C/C_k$$

Мұндағы C – кристаллизация жүретін ерітіндінің концентрациясы.

C_k – қаныққан ерітіндінің тепе - теңдік концентрациясы.

β – неғұрлым жоғары болса, соғұрлым ұрықтың түзілу жылдамдығы жоғары және ұсақ кристаллдар болады.

Металдың катодта бөліну жағдайында қанығу дәрежесінің шамасы ток тығыздығына пропорционал: $\beta = i/i_0$

i - тұнба болатын ток тығыздығы, i_0 - алмасу тоғы.

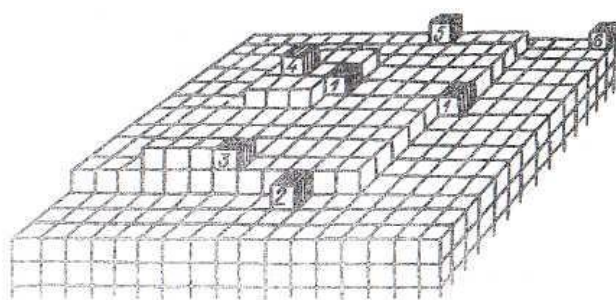
Алмасу тоғы металл табиғатына тәуелді болса, онда бірдей ток тығыздығында металдар аз алмасу тоғымен майда кристалдық қаптамалар, ал жоғары алмасу тоғымен сол жағдайда жеке ірі кристаллдар түзеді. Бір металл үшін ток тығыздығының өсуі кристалдардың өлшемінің төмендеуіне әкеледі, яғни ұсақ кристалдардың түзілуі жүреді.

Алмасу тоғы Тафель теңдеуіне кіреді, онда a коэффициенті мәнімен анықталады, сондықтан коэффициент пен катод поляризациясы арасында айқын байланыс болады. Көптеген зерттеу жұмыстарында майдакристалды қаптамалар катодтық поляризация жағдайында, яғни, β - коэффициентінің өсуімен түзілетіні көрсетілген. Егер поляризация аз болса, тұнба ірі кристалды құрылысты болады.

Кристалдың пайда болу үдерісі ұрықтың **аумалы** шамасының құрылуымен басталады. Осыған байланысты катод беті ерітіндімен жанасқанда пассивтік күйде болады, бірінші **аумалы** ұрық бастапқы аса кернеуде жүреді. Әрі қарай өсу қосымша поляризацияны қажет етпейді және аса кернеу тұрақты шамаға дейін төмендейді.

Барлық кристалдық дене көптеген кристалликтерден тұрады, оларда кристаллиттер немесе сызықты өлшемді түйірлер 10^{-5} - 10^{-3} см. болады. Әрбір түйірлер – кристалликтер – бұл бұрыс формалы кристалдар, оның өсуіне көрші кристалдар кедергі келтіреді. Зародыштарды бір, екі, үш өлшемді деп бөлуге болады.

Бір өлшемді ұрық – атомдардың тізбек құруы, екі өлшемді - атомдардың бір арал құруы және үш өлшемді ұрық – кристалликтер. Катод бетіне түскен атомдар кристалдық тордың тек қана өсу орынына тізілуі мүмкін. 1-суретте қарапайым кубикті тормен кристалдың беткі жағы көрсетілген. Тордың жазық жерінде тағы бір жазық түзіледі және өседі. Санмен көрсетілген аймақтар - кристалдың өсуі мүмкін болатын жерлер. Егер атомдар 1 – аймаққа орналасқан болса, онда энергия ұтымдылығы жоғарылау болады, себебі басқа жерлерге (варианттарға) қарағанда көрші орындар көбірек және ыңғайлы. Әрбір атом сатысы (баспалдақтары) жазық тордың өсу шегіне жеткенше рет-ретімен сыйысып отырады. Сондықтан кристаллизацияның қарапайым үдерісі сатылы өсу деп аталады. Тордың өсу жазықтығы біткен уақытта жаңа атом осының үстіне тұнады, яғни, жаңа жазықтықтың құрылуы басталады. Жаңа жазықтықтың дамуына орта жері мысалы, 4 - орын дұрыс, ал сәтсіздеу 5 және 6 - орындар болып табылады. Жаңа жазықтықтан ұрық пайда бола салысымен, 1-2-3-орындарға атомдар қосылып, жаңа жазықтықтың құрылуы басталады. Мұнда берілген кристалдың өсу суреті өте қарапайым қысқартылған түрде берілген. Қабаттың қалыңдығы мен таралу жылдамдығы иондардың концентрациясына, беттік активті зат (БАЗ) болуына, жұмыс режиміне және т.б. электролиз жағдайларына байланысты.



1-сурет. Екі өлшемді ұрықтың (двумерный зародыш) өсу сызбанұсқасы

Барлық сақтық шараларды ескеріп отырғанның өзінде бір топ атомдардың басқа топ атомдарды ығыстыруынан құрылыс деффектілері, яғни, дислокация болуы мүмкін.

2-суретте кристалл бетінде винттік дислокацияның түзілу сатысы көрсетілген. Бастапқы сәтте ОА сатысы түзу сызықты болады. Үдерістің өсу сатысы оң жаққа қарай жылжи бастайды. Сатылы форма спиралға айналғанша өзгеріп отырады.



2-сурет. Винттік дислокацияның түзілу сатысы

Винттік дислокациядан екі өлшемді (двумерный) ұрықтың түзілу деңгейі төмендейді. Дислокацияға бөтен атомдар, молекулалар, иондар, БАЗ адсорбциялануы мүмкін.

Қаптамалардың физика-химиялық қасиеті металдық қаптаманың текстурасына байланысты. Текстура деген - бір немесе бірнеше бағытқа кристалдардың дұрыс бағытталуы. Текстура пайда болмай тұрғанда металл әр түрлі кеңістікке бағытталған бір типті құрылысты кристаллиттер болып табылады. Тектуралы және тектуралы емес металдардың айырмашылықтары болады.

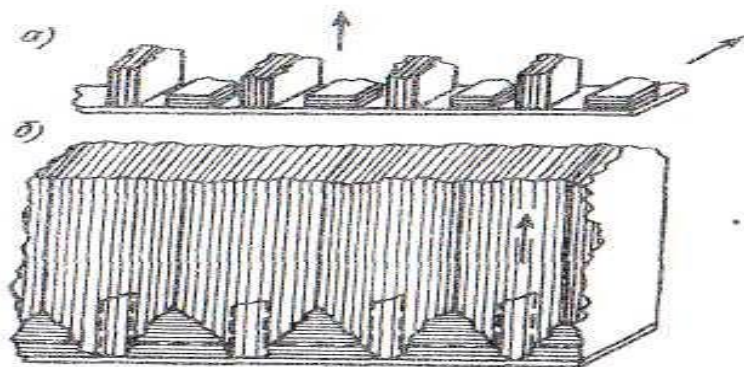
Әсіресе текстураға қаптама қондырылатын негіздің құрылысы әсер етеді. Қаптама қалыңдығының өсуімен бірге алғашқыда текстура түзіліп, жетіліп, қаптама қалыңдығының өсуімен ұлғаяды.

Негізгі металдың құрылысына жоғары тоқ тығыздығын қолданса, бағытталудың әсері жойылады, яғни жоғары мөлшерде кристалликтердің тәртіпсіз бағытталуы пайда болады немесе тұнған металдың өзіндік бағыты құрылады. Мысалы, жылтыратылған жез пластинкасына мырышты тұндырғанда, алғашқыда кристалликтері тәртіпсіз орналасқан ұсақ кристалды тұнба түзіледі, сонан кейін жалпы ориентациялық өсі бар мырыш кристалдарының бір бөлігі айтарлықтай шамаға дейін өсе береді (3 - сурет).

Текстураның электролиз жағдайына тәуелділігі өте күрделі. Бірақ, белгілі шекарада электролиздің әрбір параметрі текстураға өте қатты әсерін тигізеді. Физика-механикалық, электрхимиялық және т.б. тектуралық қаптамалар тектуралық емес қаптамалардың қасиетінен өте ерекшеленеді. Сонымен қатар сол бір қаптама бетте қандай кристалл қырларының болуына байланысты, қаптаманың қасиеті әртүрлі, яғни, текстураның болуы тұнбаға анизотропиялық қасиеттің (физика – химиялық қасиеттері: механикалық, оптикалық, электрлік, магниттік, т.б.) болуын қамтамасыз етеді.

Мысалы, ферромагнитті материалдардың текстурасы электрөткізгіштікті және қаптаманың жалтырауын жоғарылатады. Анодтық тотығуда алюминий, мыс, темірдің оксидтік қабыршақтарының текстурасы болған жағдайда тығыз, тұтас және мықты болып келеді.

Қазіргі уақытта электрхимиялық жолмен алынатын қаптамалардың қасиетіне әр түрлі талаптар қойылатынына байланысты текстураның мәні зор.



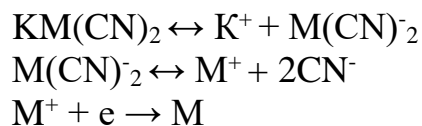
3-сурет. Мырыш кристалының өсу кезінде текстураның пайда болу сызбанұсқасы. а) бастапқы саты – тәртіпсіз бағытталу (бейімделу), б) соңғы саты – дұрыс бағытталу.

Электролит құрамының әсері

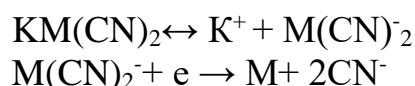
Гальванотехникада қолданылатын электролиттерді жай және күрделі деп бөлуге болады. Жай электролиттердің негізгі компоненттеріне сулы ерітінділерде толық иондарға ыдырайтын тұздар мен бейорганикалық қышқылдар жатады. Осыған байланысты иондардың катодтық тотықсыздану үдерісі төмен катодтық поляризацияда және тұнба ірі кристалды құрылысты және шашырау қабілеті төмен болады.

Жай электролиттер жоғары тоқ шығымына ие. Оларды қарапайым конфигурациялы бөлшектерді және жартылай фабрикаттарды (ленталарды, сымдарды, **листарды**) қаптауда қолданады.

Күрделі электролиттердің негізгі компоненттері бастапқы компоненттердің әрекеттесу нәтижесінен туындайтын комплексті тұздар болып табылады. Комплексті тұз ерітінділері мен металдардың механизмі көптеген зерттеулерде көрсетілген. Қазіргі уақытта екі түрлі көзқарас бар: біріншісі, металдың катодтық тотықсыздануы жай металл ионының разрядталуымен жүреді:



Екінші бір көзқарас - комплексті иондардың разрядталуымен жүреді:



Бұл екі көзқарассыз-ақ, процесс жоғары поляризацияда жүреді де, тұрақсыздық константасының мәні аз болып, комплексті қосылыстың тұрақтылығы жоғары болады:

$$K_T = C_{M^+} C_{CN^-}^2 / C_{[M(CN)_2]^-}$$

K_T – тұрақсыздық константасы, C_{M^+} , $C_{CN^-}^2$, $C_{[M(CN)_2]^-}$ – орталық иондардың, адденд немесе диссоциацияланбаған комплекстің лигандасы концентрациялары.

Комплекстің пайда болуы тек қана поляризацияның шамасына емес катодтық тұнбаның сипатына, атап айтқанда біртегістігіне, ұсақ түйіріне, жатықтығына байланысты. Сондықтан комплексті электролиттер күрделі пішінді бөлшектерге қаптама қондыру үшін қолданылады.

Электролиттердің электрөткізгіштігін арттыру үшін катодтық процеске қатыспайтын, бірақ электрөткізгіштігі жақсы **қосымшалар** қосады. Қышқыл электролиттерге қышқылдың аттас иондарының тұздары, ал сілтілі электролиттерге NaOH, KOH қосуға болады. Әлсіз қышқылды, нейтралды және әлсіз негізді электролиттерге сілтілік немесе сілтілік жер металдардың тұздарын қосады, сонда электрөткізгіш қосымшалар электролиттің қышқылдығын өзгертпей тұру керек.

Буферлі **қосымшалар**. Көптеген электролиттер белгілі рН интервалында жұмыс істегендіктен, бақылап отыру үшін буферлі қосымшалар енгізеді. Көбінесе бор қышқылы, натрий ацетаты, сірке қышқылы және т.б. қолданылады.

Беткі активті заттар (добавкалар). Тұнбаның құрылысына БАЗ және коллоидтар өте қатты әсер етеді. Олар катод бетінде жиналып адсорбциялық қабат түзеді. Адсорбция көптеген факторларға байланысты, ең алдымен адсорбцияланатын заттардың концентрациясына, катод бетінің зарядына, электролит температурасына, катод бетінде басқа заттардың болуына, адсорбцияға кедергі келтіретін БАЗ байланысты.

Әрбір БАЗ ерекше әсер ету өзгешелігі бар. Қазіргі уақытқа дейін БАЗ механизмін түсіндіретін бірыңғай теория жоқтың қасы. Комплекс түзу теориясы бойынша БАЗ металл ионымен адсорбциялық комплекс түзеді, сонда тұну үдерісі төмендеп, катодтық поляризация өседі. Бұл теория БАЗ мөлшерін көп қосқанда орындалады. Бірақ, электролитке БАЗ аз мөлшерде қосады.

БАЗ молекулаларының құрылысы бойынша симметриялы және симметриялы емес болып бөлінеді. Сонымен қатар гидрофилді және гидрофобты деп бөлінеді. Гидрофилді ионогенді және ионогенді емес болып бөлінеді. Ионогенді суда иондарға диссоциацияланады және адсорбциялық активтілік қабілеті бар, ал екіншісі адсорбциялық активсіз болып келеді. Егер адсорбциялық активті анион болып келсе анионды БАЗ, ал катионды болып келсе катионды БАЗ болып табылады. Аниондыға карбон қышқылдарының сабыны, алкилсульфоқышқылдар, алкилсульфонаттар және т.б жатады. Катионды БАЗ – аминдер, аммоний негіздері және т.б. Ионогенді емес БАЗ ионогендіге қарағанда кез келген ортада тұрақты. Олар алифаттық және араматтық аминдердің, сондай-ақ гетероциклды қосылыстардың туындылары болып табылады.

БАЗ таңдағанда олардың биохимиялық қасиетіне көңіл аудару қажет. Металл беті электролитке салынғанда, катодтық поляризацияға ұшыраса да, оң немесе теріс электр заряды болады. Металға қарама-қарсы зарядталған бөлшектер жоғары адсорбцияға ие. Сондықтан катионды БАЗ теріс зарядталған бетке, ал анионды оң зарядталған бетке адсорбцияланады. Мысалы, күміс, мыс, кадмий, қорғасын және қалайы беті оң зарядталған, оларға анионды БАЗ пайдалы, мысалы сульфоқышқылдар. Мырыштың беті қышқыл ерітінділерде теріс зарядты, сондықтан катионды БАЗ – пиридин, аминдер және т.б. қолданылады.

Жылтырлық туғызатын қосымшалар. Гальваникалық ванналарда жылтыр тұнба туғызатын БАЗ-ға деген қызығушылық тууда. Мұндай қосымшалар жылтыр туғызушы деген атпен гальванотехникада кеңінен таралған, әсіресе никелдеу, мырыштау, мыстау электролиттерінде жақсы қолданылады. Ондай қосымшаларға нафталин, мочеви́на, желатин, тиокарбомид, декстрин, фенол, крезол, нафтол, натрий сульфиді, тиосульфат және т.б. жатады. Осы электролиттерді қолдану электрэнергияны, жұмыс күшін, көп материалдарды қажет ететін операциялардан арылып, жылтыр қаптама алуға көмектеседі. Сонымен қатар жылтыр қаптама қондыратын электролиттерді қолдану арқасында түсті металдарды үнемдеуге қол жетті.

Жылтыр тұзу үдерісін түсіндіру үшін екі гипотеза ұсынылды. Біріншісі: жылтыр түзгіштер тұнбаның құрылысын өте қатты майдалағаннан деп түсіндіреді. Екінші гипотеза: **қосымшаның** әсерінен кристалдар қатал тәртіппен өседі. Бірақ бұл екі гипотеза тәжірибе жүзінде дәлелденген жоқ, әлі зерттелуде.

Сонымен қатар жылтыртүзгіш қосымшадан басқа тегістеуші және т. б. қосымшалар бар.

Депассиваторлар. Еритін анодтарды қолдану кезінде көптеген электролиттерде металл иондарының концентрациясын белгілі дәрежеде тұрақтандырып тұрады. Оның негізгі кемшілігі - пассивациясы. Анод - қиын еритін тұздық және оксидтік қабыршақпен қапталады. Анод ауданын жартылай немесе толық пассивация төмендетеді, осының әсерінен анодтық поляризация ұлғаяды және анодта оттегі бөліне бастайды. Пассивацияны жою үшін электролиттерге анод бетіндегі қиын еритін қосылыстардың түзілуін болдырмайтын депассиваторлар қосады. Мысалы, никельдеуде Cl^- - ионын енгізеді, ал (цианидті) мыстауға –роданид тұзын енгізеді.

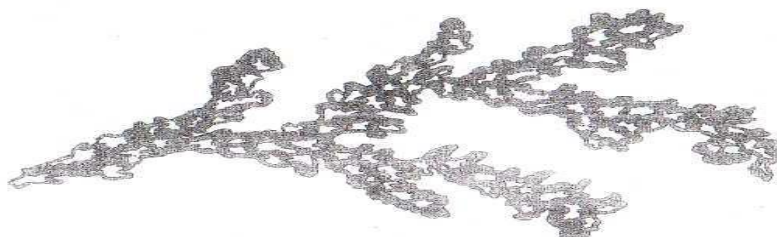
Қазіргі заманғы электролиттер қоспаға өте сезімтал болып келеді, атап айтқанда бөтен металдардың тұздары, сондықтан анод ретінде алынған металдың тазалығы өте жоғары болу керек. Бөтен металл иондары қаптаманың сапасын нашарлатады. Олар қаптаманың механикалық беріктігін төмендетеді, атап айтқанда, бөтен катиондардың болуынан және сутегінің бөлінуінен қаптаманың сынғыштығы мен морттығына әкеп соғады.

Электролит 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 тұзу үшін тиімді тұндыру режимдерін таңдау керек.

Жоғары тоқ тығыздықпен майда кристалды, тығыз, тегіс қаптамаларды алуға болады. Мысалы, сульфатты электролиттерде қалайы $0,75 A/cm^2$ – тоқ тығыздығында жеке кристалдар түрінде тұнады, ал тоқ тығыздығын $3 A/cm^2$ 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 тоққа 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 тоқ күші (катодтық поляризация), I_a - кері бағыттағы тоқ күші (анодтық поляризация), τ_k - металдың тұну уақыты, τ_a – анодтық поляризация уақыты T – реверсивтену толық периоды,

$$T = \tau_k + \tau_a$$

Катодтық поляризация уақытындағы электролит арқылы өткен тоқ мөлшері, анодтық поляризация уақытындағы тоқ 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 тоқ 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 тоқпен бірге тіке және кері тоқтағы әр түрлі амплитудалармен сипатталатын асимметриялы айнымалы тоқ 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 тоқ тығыздығын қолдануды қажет етеді. Бірақ, температураның жоғарылауынан диссоциация және диффузия үдерістері өсіп, тұнбаның катодтық потенциалының төмендеуіне әкеледі.

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

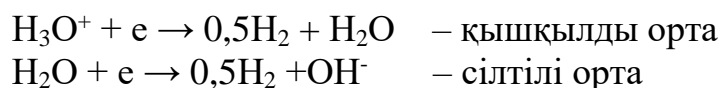
Электролитті араластыру. Электртұну үдерісінде катодтық қабатта тұнатын металдың иондары кедейленіп, жоғары қарай ағады, ал анодтық қабат осы иондармен байып, төменге қарай аға бастайды. Осының нәтижесінде электролиттің жіктелуі жүріп, ванна биіктігі бойынша тұну жағдайы бірдей болмайды. Бұл кемшілікті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

Тығыз ұсақ кристалды тұнбаны жоғары температурамен тоқ 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 көмірқышқылының әрекеттесуінен карбонаттар түзіледі.

Электролит құрылысына сутегінің әсері

Металдардың электрхимиялық тотықсыздану үдерісінде сутегінің бөлінуі үдерісті қиындатады, яғни, металдың тоқ 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.

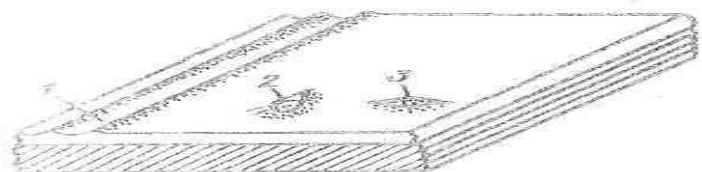
Қаптаманы тұндырғанда сутегінің аса кернеуіне байланысты келесі жағдайлар орын алады:

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.

Бақылау сұрақтары

1. Электролит арқылы өткен тоқ мөлшері мен электролиз кезінде бөлінген заттардың арасындағы сандық байланысты заңдылықтармен сипаттаңыз.
2. Электрхимиялық жолмен қаптамалардың түзілу механизмін түсіндіріңіз.
3. Электролизге электролит құрамының әсері қандай?
4. Электролит құрылысына электролиз режимінің әсерін көрсетіңіз.
5. Көп қабатты комбинирлі қаптама қандай жағдайда қолданылады?

Қолданылған әдебиеттер

1. Миомандр А.В. Электрохимия. М. 2008г.
2. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алудың технологиясы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға оқу - әдістемелік құралы, 2009. – 34 б.
3. А.М. Аргимбаева, Б.Д. Бүркітбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары, 2013. – 108 б.
4. Кудреева Л.К. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы, 2021. – 184 б.
5. Аргимбаева А.М. Талдаудың физика – химиялық әдістері, 2013. - 204 б.
6. Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимия, 2014. - 204 б.
7. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Руководство по выполнению работ практикума «Технология электрохимических производств – Алматы: Қазақ университеті 2015, - 56 б. ISBN 978-601-04-1472-3
8. Кудреева Л.К., Электрохимиялық өндірістер технологиясы» курсы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға нұсқаулық – Алматы: Қазақ университеті 2015, - 52 б. ISBN 978-601-04-1295-8
9. К.К. Кабдулкаримова, Е.А.Әубәкіров. Электрохимия өндірісінің технологиясы. Плазмахимия: Оқу құралы. –Алматы: 2016. – 286 б.