GALWANOTECHNIKA

WSTĘP

Galwanotechnika jest działem elektrochemii zajmującym się osadzaniem metali z roztworów na powierzchni przedmiotów. Wytwarzanie powłok metalicznych służy m.in. ochronie przed korozją, zmianie właściwości powierzchni, względom estetycznym, drobnej korekcie wymiarów.

Ochrona materiałów przed korozją

Korozja jest spontanicznym procesem niszczenia materiału wskutek jego oddziaływania ze środowiskiem. Na środowisko składa się szereg czynników, do których należą m.in. obecność wody, obecność oraz stężenie jonów (np. Cl^-), polarność medium (polarne i niepolarne), wartość pH, temperatura, czas oddziaływania.

Ochrona przed korozją w ujęciu elektrochemicznym polega na hamowaniu korozji poprzez zmianę potencjału elektrodowego na granicy materiał-środowisko. Aby to osiągnąć, stosuje się:

- wprowadzenie inhibitorów anodowych lub katodowych do środowiska,
- ochronę katodową i anodową materiału.

W **ochronie katodowej** chroniony metal ma wyższy potencjał od potencjału drugiego materiału (tzw. **protektora**). W związku z tym chroniony metal stanowi **katodę**, natomiast protektor – **anodę**. W zakres ochrony katodowej wchodzą następujące metody ochrony przed korozją:

- przesunięcie potencjału chronionego metalu w stronę wartości ujemnych za pomocą zewnętrznego źródła prądu;
- ochrona protektorowa, w której protektor o niższym potencjale ulega roztworzeniu zamiast chronionego metalu (np. powłoki cynkowe na stali, sztaby magnezu na stalowych kadłubach statków).

Ochrona anodowa następuje, kiedy chroniony materiał jest anodą (wykazuje niższy potencjał). W zakres ochrony anodowej wchodzą następujące metody ochrony przed korozją:

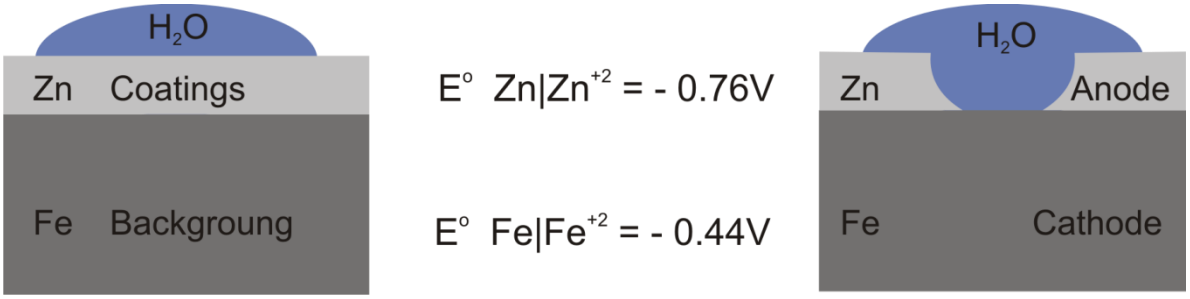
- przesunięcie potencjału chronionego metalu w stronę wartości dodatnich za pomocą zewnętrznego źródła prądu, aby osiągnąć stan pasywacji;
- zastosowanie dodatków stopowych (np. nikiel, chrom, tytan, platyna) lub powłok wierzchnich (np. powłoki z miedzi na stali), które mają wyższy potencjał (katoda) niż materiał chroniony.

Powłoki galwaniczne

Stosowane w praktyce powłoki galwaniczne z punktu widzenia ich przeznaczenia można podzielić na następujące grupy:

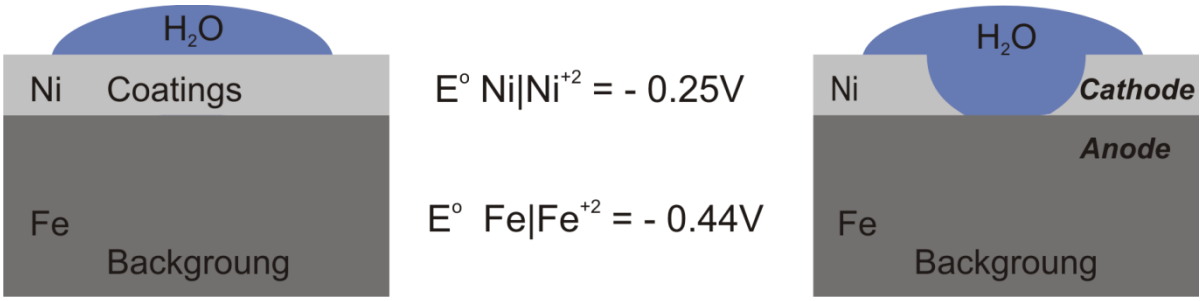
1. **Powłoki ochronne** - nakładane w celu ochrony metalu podłoża przed korozją.

   Powłoka anodowa ma niższy potencjał niż chroniony metal (ochrona katodowa), dlatego chroni metal podłoża nie tylko mechanicznie od środowiska korozyjnego, ale w przypadku powstania ubytku i wytworzenia się ogniwa korozji ulega powłoka, a nie metal podłoża. Materiał podłoża jest katodą, a powłoka (protektor) anodą. Przykładem jest powłoka cynkowa na podłożu stalowym:



Rys. 1 Mechanizm działania powłoki cynkowej ochronnej – ochrona katodowa

Powłoki wykonane z metalu, który wykazuje wyższy potencjał elektrochemiczny od potencjału podłoża, stanowią podstawę **powłok katodowych** (ochrona anodowa). Materiał podłoża jest anodą, a powłoka z metalu o wyszym potencjale – katodą, w związku z tym chroni go tylko przez odizolowanie podłoża od czynników korozyjnych. W przypadku uszkodzenia powierzchni korozji ulega metal podłoża. Przykładem jest powłoka niklowa na stali:



Rys. 2. Mechanizm działania powłoki niklowej – ochrona anodowa – pęknięcie powłoki prowadzi do korozji podłoża stalowego

2. **Powłoki dekoracyjne** - nakładane są w celu poprawy wyglądu powierzchni podłoża. Do najważniejszych wymagań stawianych powłokom dekoracyjnym należą: trwała barwa, połysk i odporność na pokrywanie się nalotem.
   Z powłok dekoracyjnych nie pokrywających się nalotem najczęściej stosowane są powłoki chromowe, złote, rodowe, palladowe i platynowe. Grubości tych powłok mogą być bardzo małe (rzędu mikrometrów).

3. **Powłoki techniczne** - stosowane są w celu zmiany określonych własności fizycznych lub technologicznych powierzchni podłoża, np. zwiększanie twardości, odporności na ścieranie, zmiana współczynnika tarcia, poprawa własności elektrycznych powierzchni, poprawa zdolności łączenia przez lutowanie, zmiana wymiarów pokrywanych części, regeneracja zużytych części itp.
   Powłoki techniczne nakładane mogą być w technikach galwanoplastycznych, w celu wykonania metalowych odbitek matryc bez potrzeby odlewania odbitki. Techniką galwanoplastyczną wykonuje się odbitki do produkcji matryc w przypadku konieczności zachowania nawet drobnych szczegółów wzorca, np. przy produkcji płyt gramofonowych.

Metale osadzane mogą być **prądowo** lub **bezprądowo**.

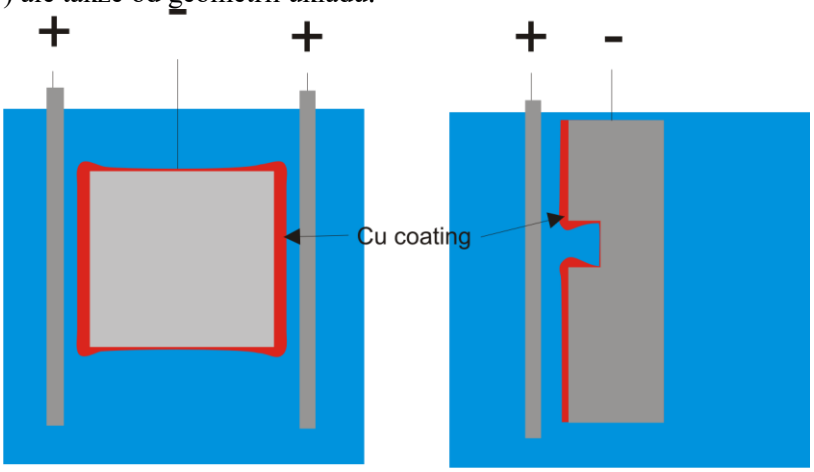
Osadzanie prądowe polega na wydzielaniu się na powierzchni pokrywanego przedmiotu metalu z roztworu pod wpływem wymuszonego z zewnątrz przepływu prądu pomiędzy elektrodami elektrolizera. Np. podczas miedziowania w kąpieli kwaśnej, na powierzchni przedmiotu zachodzi redukcja jonów Cu^{2+}:

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (katoda) (1)

Aby zapobiec ubytkowi jonów Cu^{2+} z roztworu, anoda wykonana jest z odlewów lub blachy miedzianej, aby w czasie elektrolizy ulegała roztworzeniu:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (anoda) (2)

Rozpuszczalne anody, utrzymujące stężenie jonów osadzanego metalu na stałym poziomie stosowane są w większości procesów galwanicznych. Nie zawsze jest to jednak możliwe. W przypadku chromowania anody wykonane są z ołowiu. Podczas elektrolizy na anodzie wydziela się tlen, w związku z czym kąpiel do chromowania ulega zubożeniu w jony chromu, powodując konieczność uzupełniania stężenia przez rozpuszczenie odpowiednich składników.
Podczas osadzania prądowego grubość oraz jakość otrzymywanych powłok zależna jest wartości gęstości prądu (wyrażonego w A/m^2) ale także od geometrii układu.



Rys. 3. Grubość powłoki osadzanej prądowo zależy od geometrii układu.

Wynika z tego, że na ostrzach gdzie gęstość prądu jest wysoka, w w zagłębieniach zaś niska powstają powłoki i różnych grubościach.
Aby uniknąć tego niekorzystnego efektu, należy stosować specjalnie dobrane kształty anody oraz ekrany przesłaniające naroża przedmiotów pokrywanych.

Bezprądowym osadzaniem metali nazywa się takie procesy nakładania powłok metalowych, przy których nie doprowadza się prądu ze źródła zewnętrznego.

Stosowane są trzy sposoby bezprądowego osadzania metali:

1. Pokrywanie przy pomocy **reakcji wymiany** - polega na wypieraniu metalu bardziej szlachetnego z roztworu przez metal mniej szlachetny, np. przedmiot żelazny można pokryć miedzią przez zanurzenie w roztworze Cu^{2+}:

   $Fe + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Fe^{2+}$ (3)

   Pokrywanie zachodzi do mementu, w którym cała powierzchnia przedmiotu żelaznego pokryje się miedzią; wtedy dalsze pokrywanie zostanie przerwane.

2. Pokrywanie przez **redukcję chemiczną** - polega na przejściu jonów metalu z roztworu w postać metaliczną pod wpływem reduktora, np. „reakcja lustra srebrowego" (reakcja ta przebiega w środowisku amoniakalnym):

$$2Ag^{+} + RCHO + 3OH^{-} \rightarrow 2Ag + RCOO^{-} + 2H_2O \quad (4)$$

Wydzielające się w tej reakcji srebro osiada na powierzchni pokrywanego przedmiotu.

3. Pokrywanie **katalityczne** - jest odmianą pokrycia przez redukcję chemiczną, z tym, że reakcja redukcji zachodzi jedynie w obecności katalizatora. Gdy katalizator naniesie się na powierzchnię pokrywanego metalu lub sam metal jest katalizatorem, wtedy redukcja odbywa się tylko na tej powierzchni, a nie w całej objętości roztworu, co prowadzi do oszczędności kąpieli.

Rozpowszechnione jest niklowanie katalityczne, dające pokrycia o dużej wartości techniczej.

Reakcja polega na redukcji niklu przez wodór, który pochodzi z reakcji rozkładu znajdujących się w roztworze podfosforynów:

$$Ni^{2+} + 2H \rightarrow Ni + 2H^{+} \quad (5)$$

$$H_2PO_2^{-} + H_2O \rightarrow H^{+} + H_2PO_3^{-} + 2H \quad (6)$$

Katalizatorem tej reakcji są kobalt, żelazo, glin i nikiel.

Tak więc reakcja redukcji rozpoczyna się samorzutnie na powierzchni wymienionych metali, a ponieważ sam nikiel jest również jej katalizatorem, pokrywanie przebiega aż do uzyskania żądanej grubości.

Zarówno w procesach prądowego, jak i bezprądowego osadzania metali powierzchnia pokrywanego przedmiotu wymaga wykonania **operacji przygotowawczych**, w skład których wchodzą kolejno:

1. Szlifowanie i polerowanie mechaniczne.
2. Płukanie po szlifowaniu.
3. Odtłuszczanie rozpuszczalnikiem organicznym.
4. Płukanie po odtłuszczaniu.
5. Trawienie w rozcieńczonych kwasach.
6. Płukanie po trawieniu.

Jakość pokrycia galwanicznego zależy od szeregu czynników:

1. Temperatury kąpieli.
2. Stężenia składników kąpieli.
3. Wartości pH kąpieli.
4. Czystości kąpieli.
5. Gęstości prądu.
6. Napięcie prądu.
7. Geometrii elektrod pomocniczych (tu: anod).

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest pokrycie stalowych podkładek pod śruby warstwą miedzi, warstwą niklu oraz warstwą nikiel - miedź.

APARATURA

Zasilacz prądu stałego.
Mikroskop do obserwacji w świetle odbitym.
Kuweta do miedziowania.
Wieszak z drutu miedzianego.
Termostat U-10.
Przewody 3 szt.

SZKŁO I DROBNY SPRZĘT LABORATORYJNY

Zlewki 25 cm^3 - 5 szt.
Zlewka 800 cm^3.
Szalka Petriego - 1 szt.
Taśma samoprzylepna.
Nożyczki.
Pinceta.
Papier ścierny.

ODCZYNNIKI

1. Roztwór do chemicznego niklowania:
   - 30 g $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$
   - 12 g pirofosforynu sodu
   - 10 g CH_3COONa
   - H_2O do 1000 cm^3.
2. Roztwór do miedziowania: (200 g $CuSO_4\ 5H_2O$ + 75g H_2SO_4 (stęż.) + H_2O do 1000 cm^3).
3. Rozpuszczalnik organiczny do odtłuszczania (np. chloroform).
4. Kwas siarkowy do trawienia (10% roztwór H_2SO_4).
5. Podkładki stalowe.

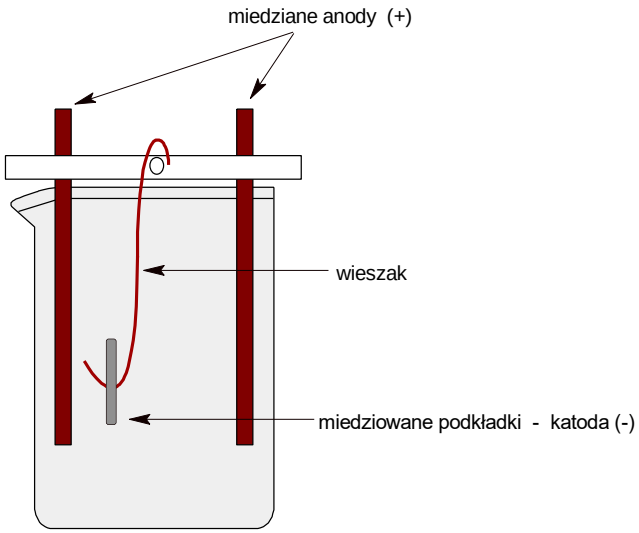
WYKONANIE ĆWICZENIA

1. W ćwiczeniu należy wykonać następujące pokrycia galwaniczne na podkładkach stalowych pod śruby:
   - (Fe - Cu): bezprądowe osadzanie miedzi na podkładce stalowej
   - (Fe - Cu): prądowe osadzanie miedzi na podkładce stalowej przy prądzie 0,1 A oraz na drugiej podkładce przy prądzie 0,01 A
   - (Fe - Ni): bezprądowe osadzanie niklu na podkładce stalowej
   - (Fe - Ni - Cu): prądowe osadzanie miedzi na podkładkach poniklowanych przy prądach 0,1 i 0,01 A.

2. Przygotowanie stalowych podkładek do pokrywania powłokami metalicznymi:

   7 podkładek metalowych należy oczyścić mechanicznie za pomocą papieru ściernego. Oczyszczone podkładki należy umieścić w zlewce poj. 25 ml zawierającej rozpuszczalnik organiczny. Po 2 - 3 minutach podkładki należy przenieść pincetą do drugiej zlewki z wodą destylowaną. Po 2 - 3 minutach podkładki należy przenieść w ten sam sposób do zlewki z kwasem do trawienia na ok. 30 sek. Wytrawione podkładki przenieść do kolejnej zlewki z wodą. Po wypłukaniu podkładki przygotowane są do pokrywania powłokami metalicznymi.

3. Miedziowanie wykonuje się w naczyniu przedstawionym na rysunku:



Rys. 4. Kuweta do miedziowania

4. Podkładkę zawiesić na haczyku i zanurzyć w kąpieli. Po chwili wyjąć ją i obejrzeć. Następnie podłączyć elektrody do zasilacza, nastawić odpowiednią wartość prądu i powiesić nową podkładkę. (Z obsługą zasilacza zapozna prowadzący ćwiczenia). Czas miedziowania 10 - 15 minut. Pomiedziowane podkładki należy opłukać starannie wodą wodociągową, a następnie destylowaną
5. Aby poniklować podkładki (3 szt.) należy umieścić je w zlewce poj. 25 cm^3 zawierającej roztwór do niklowania chemicznego w ilości wystarczającej do pokrycia leżących na dnie podkładek. Zlewkę z zawartością należy umieścić na 20 - 30 minut w komorze termostatu w 70°C. Poniklowane podkładki należy opłukać wodą wodociągową, a następnie destylowaną.
6. Dwie poniklowane podkładki pomiedziować przy użyciu prądu w ten sam sposób jak omówiony wyżej.
7. Jakość otrzymanych powłok ocenić wizualnie obserwując podkładki pod mikroskopem.

Opcjonalnie:
Zważyć **suche** oczyszczone podkładki przed prądowym osadzaniem miedzi i po tym procesie. Wyliczyć masę uzyskanej powłoki Cu.

UWAGA!

1. Podana ilość podkładek przypada na 1 studenta wykonującego ćwiczenie.
2. **Roztwór do miedziowania** po skończonej pracy **wlać ponownie do butli z odczynnikiem**.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Podkładki po zakończonej obserwacji wkleić do opracowania taśmą samoprzylepną i opisać wynik obserwacji stanu powierzchni pod mikroskopem oceniając takie właściwości jak grubość powłoki, przyczepność o podłoża czy odpornośc na zarysowania.

2. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń podać optymalne warunki miedziowania.

Opcjonalnie:
Korzystając z I prawa Faradaya, obliczyć teoretyczną masę powłok metalicznych osadzonych na podkładkach. Wynik porównać z masą wyznaczoną podczas zajęć.

Wzór tabeli i schematu opracowania

…….. . *Wydział* …… *Kierunek* *Studia (nie)stacjonarne*	…… … *Imię i Nazwisko studenta*	……... . *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …… *Nr zespołu:* ……..	……..…… *Nr ćwiczenia:*	…… *Nazwisko Prowadzącego:*

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Wstęp teoretyczny:
4. Pomiary:
5. Obliczenia:
6. Wykresy:
7. Wnioski:

template

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	…….... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* ……..	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*