

POWŁOKI GALWANICZNE

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie się z przebiegiem elektrolitycznego niklowania, określenie wydajności katodowej tego procesu oraz zbadanie wpływu niektórych parametrów na jakość otrzymywanych powłok.

Wprowadzenie

Powłoki niklowe należą do bardzo popularnych, szeroko rozpowszechnionych powłok galwanicznych. Pełnią one rolę powłok ochronno-dekoracyjnych, ale również dzięki doskonałym własnościom mechanicznym niklu stosowane są jako pokrycie techniczne (np. w różnego rodzaju matrycach do przeróbki tworzyw sztucznych).

Przebieg procesu niklowania i jakość otrzymywanych powłok (podobnie zresztą jak przebieg innych procesów wydzielania metali i jakość ich powłok) zależą głównie od szybkości wzrostu kryształów i szybkości powstawania nowych zarodków krystalicznych. Jeżeli warunki prowadzenia procesu sprzyjają szybkiemu powstawaniu zarodków to otrzymuje się powłokę drobnoziarnistą i w konsekwencji gładką, natomiast w przypadku wolnego wzrostu zarodków powstają duże kryształy i powłoka jest chropowata.

Głównymi czynnikami wpływającymi na jakość powłoki są:

1. rodzaj i stężenie składników kąpeli,
2. gęstość prądu,
3. temperatura,
4. pH kąpeli,
5. intensywność ruchu kąpeli względem katody (mieszanie),
6. rodzaj i jakość podłoża, na którym osadzana jest powłoka.

ad. 1.

Większość stosowanych obecnie kąpeli do otrzymywania powłok niklowych z połyskiem jest oparta na recepturze kąpeli opracowanej przez Wattsa w 1916 roku.

Podstawowym składnikiem kąpeli Wattsa jest siarczan niklu (II). Tworzy on w roztworze wodnym łatwo redukujące się na katodzie wodziany. Stężenie siarczanu niklu (II) wynoszące 250 - 350 g/dm³ zapewnia maksymalne przewodnictwo kąpeli. Wysokie stężenie siarczanu niklu (II) umożliwia zwiększenie granicznej gęstości prądu i wzrost wydajności procesu.

Następny składnik kąpeli - chlorek niklu (II) obniża polaryzację anod, a ponadto przyczynia się również do zwiększenia przewodnictwa kąpeli. Optymalny zakres stężenia 20 - 40 g/dm³.

Kolejnym składnikiem kąpeli jest kwas borowy pełniący rolę związku buforującego, zapewniającego stabilność pH kąpeli, zwłaszcza w warstwie przykatodowej. Stężenie kwasu borowego utrzymuje się w zakresie 25 - 35 g/dm³.

Dla uzyskania efektu połysku stosuje się jednocześnie dwie grupy związków blaskotwórczych. Należą do nich aromatyczne sulfokwasy, pochodne benzenu i naftalenu oraz związki alifatyczne, zawierające podwójne wiązania. Dalszą poprawę jakości powłoki uzyskuje się przez dodatek substancji powierzchniowo czynnych oraz antynaprężeniowych.

Substancje powierzchniowo czynne powodują obniżenie napięcia powierzchniowego, co ułatwia odrywanie się pęcherzyków wodoru od powierzchni katody. Zadaniem związków antynaprężeniowych jest obniżanie naprężeń własnych w powłokach, wywołanych obecnością wbudowywanych dodatków blaskotwórczych.

ad. 2

Małe gęstości prądowe sprzyjają powolnemu wyładowywaniu się jonów na elektrodach, a zatem szybkość wzrostu powstałych zarodków przekracza szybkość powstawania nowych. Wskutek tego powstają powłoki grubokrystaliczne.

W miarę wzrostu gęstości prądu wzrasta również szybkość powstawania zarodków i powłoka staje się dzięki temu bardziej drobnoziarnista. Przy zbyt dużych gęstościach następuje intensywne wydzielanie niklu, a na krawędziach i narożach pokrywanego materiału powstają dendrytyczne narosty, dyskwalifikujące powłokę. Dalsze zwiększanie gęstości prądu może doprowadzić do wydzielenia wodoru, co z kolei może spowodować powstawanie powłok porowatych i gąbczastych.

ad. 3

Wzrost temperatury ma dwojaki wpływ:

- sprzyja poprawie dyfuzji, co zapobiega powstawaniu struktury gruboziarnistej,
- zwiększa szybkość wzrostu kryształów, co prowadzi do struktury gruboziarnistej.

Wynika stąd konieczność przestrzegania optymalnej temperatury procesu.

ad. 4

Na powierzchni katody przebiegają zasadniczo dwa procesy: rozładowywania jonów niklu i jonów wodoru. Występujące w warstwie przykatodowej obniżenie stężenia jonów H⁺ powoduje w niej wzrost pH do wartości umożliwiającej wytrącenie się zasadowych soli niklu. Obecność tych związków sprzyja wytwarzaniu się na powierzchni katody wolno odrywających się pęcherzyków wodoru, co w następstwie prowadzi do

występowania w otrzymanych powłokach zagłębień w powłoce i miejsc niepokrytych. Nadmierny wzrost stężenia jonów wodorowych i spadek pH poniżej zakresu przewidzianego dla danego składu kąpeli powoduje zmniejszenie wydajności katodowej. Dla utrzymania optymalnej wartości pH konieczne jest zastosowanie związków buforujących.

ad. 5

Mieszanie kąpeli ma wpływ podobny jak wzrost temperatury. Wpływ ten jednak opiera się wyłącznie na mechanicznym zmniejszaniu warstwy dyfuzyjnej i nie zmienia elektrochemicznych własności roztworu.

ad. 6

Jako podłoże do osadzania powłoki może służyć ten sam metal lub inny, który wykazuje dostateczną trwałość w danej kąpeli, nie korodując i nie pokrywając się warstewkami niemetalicznymi. Istotne jest aby elektrolit był w kontakcie z czystą powierzchnią metaliczną. Katoda musi być zatem uprzednio oczyszczona z wszelkich zanieczyszczeń izolujących (np. warstewek tłuszczu lub powłok tlenkowych). Zwykle przygotowanie powierzchni do osadzania przewiduje kilka kolejnych operacji: odtłuszczenia, trawienia, płukania itp.

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie próbek do pokrywania katodowego.

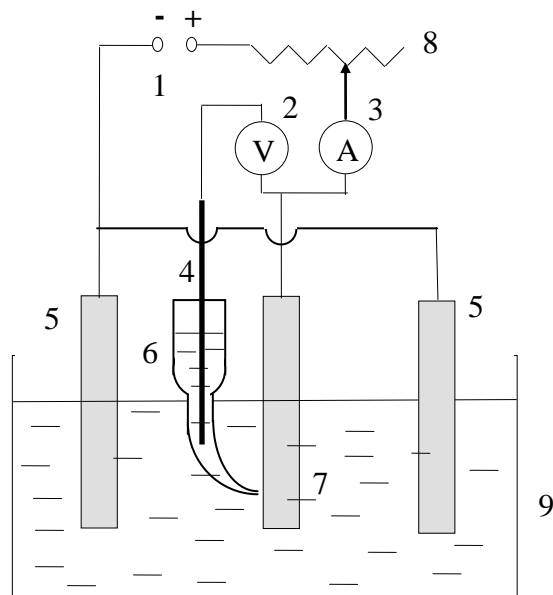
Niklowaniu będą poddawane próbki z blachy miedzianej lub mosiężnej.

W ramach przygotowania próbek należy wykonać:

- oczyszczenie powierzchni papierem ściernym o ziarnistości 320-400 jeżeli jest to konieczne (np. duża ilość tlenków na powierzchni próbki),
- odtłuszczenie w acetonie,
- oczyszczenie powierzchni w 1M HNO₃
- polerowanie anodowe w 50% roztworze H₃PO₄,

W celu przeprowadzenia ostatniej operacji należy wstępnie wyznaczyć krzywą polaryzacji anodowej, pozwalającą dobrać odpowiednie warunki polerowania.

Schemat układu do wyznaczenia krzywej polaryzacji oraz do polerowania przedstawia rysunek 1.

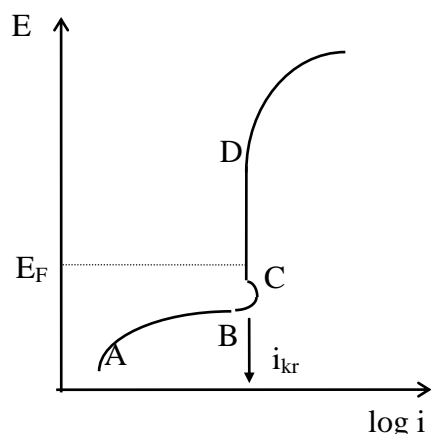


Rys. 1 Schemat układu pomiarowego do wyznaczania krzywej polaryzacji

1 - źródło prądu stałego, 2- miliwoltomierz o wysokiej oporności wewnętrznej, 3 - miliamperomierz, 4 - elektroda porównawcza, 5- elektrody miedziane, 6 - kapilara Ługgina, 7 – polerowana płytka, 8 – opornica, 9 - naczynie elektrolityczne (elektrolit 50% H_3PO_4),

Istotną częścią układu jest kapilara Ługgina "łącząca" badaną elektrodę, polaryzowaną elektrodę z elektrodą odniesienia. Wylot kapilary musi się znajdować tuż koło powierzchni elektrody badanej, aby spadek napięcia wewnątrz elektrolitu występujący podczas przepływu prądu nie wchodził w skład mierzonej różnicy potencjałów między elektrodą badaną, a elektrodą odniesienia. Różnicę potencjałów mierzymy za pomocą miliwoltomierza o dużym oporze wewnętrznym w funkcji natężenia lub gęstości prądu polaryzacyjnego.

Wyniki pomiarów należy przedstawić graficznie jako krzywą polaryzacji anody w postaci zależności potencjału anody od logarytmu natężenia lub gęstości prądu polaryzującego. Na rys. 2 przedstawiono typową krzywą polaryzacji anodowej.



Rys. 2 Krzywa polaryzacji anodowej $E_{\text{anod.}} = f(\log i)$

Polerowanie elektrolityczne może odbywać się przy wartościach potencjału elektrody w granicach oznaczonych na rysunku punktami CD. W obszarze AB nie tworzy się warstewka tlenkowa i tylko powierzchnia rozpuszczana ulega wytrawieniu. Powyżej potencjału określonego punktem D następuje wydzielanie gazowego tlenu, co może powodować lokalne zwiększenie szybkości rozpuszczania i powstawanie wżerów na polerowanej powierzchni. Przy pewnej krytycznej wartości prądu i_{kr} następuje utworzenie warstewki tlenków i częściowa pasywacja metalu. Przy wartościach potencjału powyżej E_F , rozpuszczanie metalu zachodzi ze stałą prędkością poprzez warstewkę tlenkową, przy czym skład elektrolitu powinien być tak dobrany, aby warstewka ta była rozpuszczana i nie osiągała zbyt dużej grubości. W optymalnych warunkach grubość warstewki nie przekracza kilku odległości atomowych. Rozpuszczanie metalu ma charakter przypadkowy, tzn. nie występuje uprzywilejowane usuwanie atomów z określonych obszarów czy płaszczyzn krystalograficznych. Jednocześnie obecność warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni metalu sprawia, że rozpuszczane są silniej te obszary, w których jest ona cieńsza, a więc wszelkie występy powierzchni. W rezultacie po pewnym okresie rozpuszczania otrzymuje się powierzchnię gładką, tj. wyrównaną w skali makroskopowej (1-10 μm) i błyszczącą tj. wyrównaną w skali mikroskopowej.

Po określeniu na podstawie krzywej polaryzacji warunków polerowania, nową oczyszczoną mechanicznie i odtłuszczoną płytkę poddajemy polerowaniu elektrolitycznemu.

W toku procesu polerowania należy zwracać uwagę na charakter osadów tworzących się na powierzchni elektrod. Czas polerowania, w temperaturze 20 - 25 $^{\circ}\text{C}$, powinien wynosić od 10 - 20 minut. Po tym okresie należy wyłączyć zasilanie, próbkę wyjąć z roztworu i poddać płukaniu. Płukanie obejmuje kolejne zabiegi:

- przemywanie 10% H_3PO_4 w celu usunięcia pozostałych na powierzchni błonek tlenków,
- przemywanie wodą bieżącą,

- przemywanie wodą destylowaną,
- przemywanie alkoholem i suszenie.

Suche wypolerowane próbki należy porównać z wyjściowymi.

Przed procesem niklowania każdą próbkę należy zważyć na wadze analitycznej.

Niklowanie

Przygotowane, wypolerowane i zważone próbki poddaje się procesowi niklowania:

- w kąpeli Wattsa bez dodatków wyblyszczających - w czasie 2-3 minut, przy zastosowaniu różnych gęstości prądu np.: 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 i 3A/dm²,
- w kąpeli Wattsa z dodatkami również w czasie 2-3 minut przy gęstościach prądu np.: 3,5 ; 4,0 ; 4,5 ; 5 i 5,5A/dm².

Przed rozpoczęciem procesu niklowania należy wykonać pomiar temperatury kąpeli. Należy pamiętać o utrzymywaniu odpowiedniej temperatury dla każdej kąpeli.

Ze względu na znaczną skłonność niklu do pasywacji nie należy wyjmować próbek z kąpeli w czasie trwania procesu, powstająca bowiem przy tym warstwa tlenków może doprowadzić do osłabienia przyczepności powłok do podłoża, powodując ich odwarstwienie i łuszczenie.

Po zakończeniu procesu niklowania próbki należy wypłukać w wodzie destylowanej, wysuszyć i ponownie zważyć na wadze analitycznej. Zebrane wyniki pomiarów należy umieścić w tabeli której wzór podano poniżej.

lp.	I [A]	Gęstość prądu [A/dm ²]	Czas [min]	T [°C]	m _o [g]	m _k [g]	masa powłoki [g]	wydajność katodowa [%]	grubość powłoki [μm]	opis

Do obliczeń należy przyjąć wartość równoważnika elektrochemicznego niklu: $k_{Ni} = 1,095\text{g/Ah}$ oraz gęstość niklu $\rho_{Ni} = 8,9\text{g/cm}^3$.

Przykładowe składy kąpiel i parametry pracy

Kąpiel Wattsa bez dodatków:


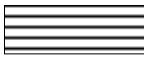


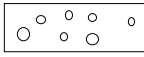
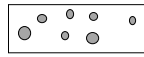

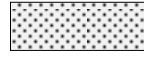


siarczan nikławy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- 250g/dm ³
chlorek nikławy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 30g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	- 30g/dm ³
warunki pracy:	
temperatura	- 20 - 30 ⁰ C
gęstość prądu	- 1,0 - 3,5 A/dm ²
pH kąpiel	- 5,0 - 5,5
anody	- płyty nikłowe z niklu elektrolitycznie czystego
konieczne mieszanie	

Kąpiel Wattsa z dodatkami:

siarczan nikławy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- 300g/dm ³
chlorek nikławy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 25g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	- 30g/dm ³
siarczan sodowy Na_2SO_4	- 10-40g/dm ³
p-toluenosulfonamid (PTS)	- 0,4g/dm ³
sacharyna	- 0,1g/dm ³
dodatek "c"	- 2 cm ³ /dm ³
warunki pracy:	
temperatura	- 40 - 60 ⁰ C
gęstość prądu	- 2,5 - 5,0 A/dm ²
pH kąpiel	- 3,5 - 4,2
anody	- płyty nikłowe z niklu elektrolitycznie czystego
konieczne mieszanie	

Określenie jakości otrzymanej powłoki

Poniklowane próbki należy obejrzeć i opisać. W celu uproszczenia opisu powierzchni naniesionej warstwy niklu można posłużyć się poniżej zaproponowaną symboliką rysunkową:

	błyszcząca		półbłyszcząca
	matowa		prążkowana
	pęcherze		porowata
	przypalona, chropowata		proszkowata
	nierówna z rysami		bez powłoki

W celu określenia porowatości otrzymanej warstwy wykonujemy test barwny przy pomocy bibuły nasyczonej odpowiednim odczynnikiem reagującym z podłożem metalicznym.

Uwaga - ćwiczenie wymaga znajomości następujących tematów z elektrochemii:

- elektroliza, elektrody,
- prawo Faradaya,
- napięcie elektrolizy teoretyczne i rzeczywiste,
- wzór Nernsta,
- nadnapięcie,
- wydajność elektrolizy: napięciowa, prądowa i energetyczna,
- wpływ: gęstości prądu, temperatury i stężenia elektrolitu na przebieg procesu elektrolizy.

Przykładowe pytania na kolokwium dopuszczające do ćwiczenia.

1. Proszę podać treść prawa Faradaya.
2. Co to jest nadnapięcie?
3. Czym jest krzywa polaryzacji anodowej?
4. Jakie parametry mają wpływ na proces polerowania elektrochemicznego?
5. Jakie reakcje chemiczne zachodzą na elektrodach podczas polerowania elektrochemicznego?
6. Jakie parametry mają wpływ na proces niklowania elektrochemicznego?
7. Jakie reakcje chemiczne zachodzą na katodzie i anodzie w procesie niklowania?
8. Jakie niepożądane reakcje chemiczne mogą zachodzić na katodzie i anodzie w procesie niklowania?
9. Wymienić reakcje chemiczne jakie mogą zachodzić na katodzie/anodzie w procesie niklowania.
10. Jaki jest wpływ gęstości prądu na jakość powłoki galwanicznej?
11. Jak wyznaczyć wydajność procesu elektrolizy?
12. Jaki jest wpływ gęstości prądu na wydajność procesu niklowania?
13. W jakim celu nakłada się powłoki galwaniczne?
14. Jakie czynniki wpływają na jakość powłok galwanicznych?

Wzór sprawozdania

data odrabiania ćwiczenia

numer zespołu

imiona i nazwiska studentów

Tytuł ćwiczenia

Wstęp teoretyczny z celem ćwiczenia

(do 1 strony)

Metodyka wykonywania ćwiczenia:

- a) opis wykonywanych czynności,
- b) spis wzorów wykorzystywanych do obliczeń,
- c) przykładowe obliczenia (dla pojedynczej próbki).

Wyniki pomiarów:

- a) tabela ze wszystkimi wynikami,
- b) wykres krzywej polaryzacji anodowej,
- c) wykres zależności wydajności procesu niklowania od gęstości prądu,
- d) opis otrzymanych próbek.

Wnioski