

ĆWICZENIE 9

GALWANICZNE POWŁOKI NIKLOWE

WPROWADZENIE

Jednym z najczęściej stosowanych sposobów modyfikacji powierzchni wyrobów metalowych jest nakładanie powłok metalowych. W zależności od przeznaczenia wyróżnia się powłoki:

- *ochronne*, zabezpieczające metal przed korozją. Ich działanie polega na odizolowaniu chronionej powierzchni od otaczającego środowiska i/lub na elektrochemicznym oddziaływaniu metalu powłoki i podłoża. Przykładem tego typu powłok są warstewki cynkowe na stali.
- *dekoracyjne lub ochronno-dekoracyjne*, poprawiające wygląd przedmiotu oraz jednocześnie chroniące przed korozją. Do tej grupy powłok należą warstewki niklowe lub wielowarstwowe Cu-Ni-Cr na stali.
- *techniczne*, wytwarzane w celu nadania powierzchni metalu określonych własności fizycznych lub technologicznych, np. zwiększonej odporności na ścieranie, zmniejszonego współczynnika tarcia, zwiększenie stopnia odbicia i połysku powierzchni, regeneracji zużytych części. W tym przypadku stosuje się często powłoki metalowe zawierające dodatkowo wtrącenia niemetaliczne (powłoki kompozytowe).

Wybór rodzaju powłoki uzależniony jest od szeregu czynników. Do najważniejszych z nich należą:

- kształt i wymiary pokrywanych elementów
- warunki użytkowania wyrobu
- wzajemna zależność elektrochemiczna między metalem powłoki a metalem podłoża w danym środowisku korozyjnym (wpływ rodzaju obu metali i środowiska na przebieg reakcji elektrodowych w tworzącym się ogniwie)
- wpływ metody nakładania powłoki na własności metalu podłoża (np. tworzenie się kruchych warstw pośrednich w czasie nakładania powłok metodą ogniową)
- grubość i porowatość powłoki
- własności powłoki (wygląd zewnętrzny, połysk, barwa, twardość, odporność na ścieranie, wpływ temperatury itp)
- koszty i możliwość stosowania danej technologii nakładania powłok

Istnieje wiele sposobów nakładania powłok metalowych. Do najważniejszych z nich należą:

- *metoda ogniowa* – polega na zanurzeniu przedmiotu w stopionym metalu lub stopie mającym stanowić powłokę. W ten sposób uzyskuje się powłoki Al, Zn i Pb na stali oraz Sn i stopowe Sn-Pb na miedzi.

- *platerowanie* – polega na nawalcowaniu cienkiej warstewki metalu powłoki na metal podłoża. Jest stosowana m.in. do wytwarzania warstewek Cu lub mosiądzu na stali (bimetal) czy aluminium na duraluminium (alclad).

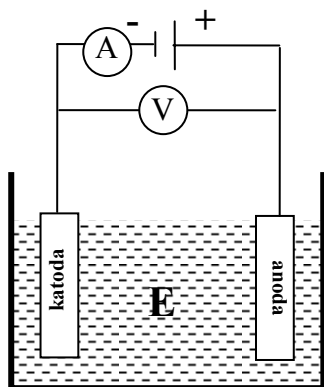
- *metoda galwaniczna* – polega na elektrolitycznym wytwarzaniu warstewki metalicznej na przedmiocie (katoda) zanurzonej w elektrolicie zawierającym jony metalu powłoki. Metodę tą stosuje się do nakładania powłok Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Sn z kąpeli soli prostych oraz Cu, Ag, Au z kąpeli zawierających sole kompleksowe.

Zasadniczym warunkiem otrzymania powłok metalicznych o odpowiedniej jakości jest prawidłowe przygotowanie podłoża. W tym celu przeprowadza się następujące operacje:

- *odtłuszczenie* – usuwanie z powierzchni tłuszczów, olejów, smarów przy użyciu roztworów alkalicznych (np. NaOH, Na₂CO₃) lub rozpuszczalników organicznych (np. tetrachloroetylen C₂Cl₄, tetrachlorek węgla CCl₄, chlorek metylenu CH₂Cl₂)
- *trawienie* – usuwanie tlenków z powierzchni metalu przez zanurzenie w roztworach kwasów nieorganicznych (np. 10-20% H₂SO₄), z dodatkiem inhibitorów korozji
- *szlifowanie mechaniczne* – wygładzanie powierzchni przy użyciu materiałów ściernych (np. diament, korund, kwarc, kaolin)
- *polerowanie* – wygładzanie i wyblyszczanie powierzchni w wyniku selektywnego rozpuszczania nierówności powierzchni metalu przez zanurzenie w kąpeli o specjalnym składzie (polerowanie chemiczne) lub na drodze anodowego roztwarzania (polerowanie elektrolityczne).

Należy pamiętać, że po przeprowadzeniu każdej z wymienionych wyżej operacji przygotowujący element poddaje się dokładnemu płukaniu wodą bieżącą lub destylowaną.

Zastosowanie metody elektrolitycznego nakładania metali (metoda galwaniczna) pozwala na uzyskanie powłok metalowych i stopowych o wysokiej czystości. Grubość i własności powłok mogą być kontrolowane przez zmianę gęstości prądu, składu elektrolitu czy temperatury, a cały proces można zautomatyzować. Powłoki galwaniczne nakłada się w procesie *elektrolizy*. Schemat układu, w którym zachodzi ten proces przedstawiono rys.9.1.



- A – amperomierz
- V – woltmierz (pomiar napięcia elektrolizy)
- E – elektrolit (wodny roztwór soli metalu powłoki)

Rys.9.1. Schemat obwodu prądowego elektrolizy

W procesie elektrolitycznego otrzymywania powłok metalowych, katodę stanowi przedmiot pokrywany powłoką. Stosuje się anody rozpuszczalne (wykonane z metalu powłoki) lub anody nierozpuszczalne (np. ołowiowe, grafitowe, platynowe)

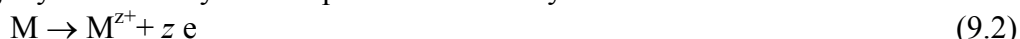
W czasie przepływu prądu z zewnętrznego źródła w układzie zachodzą reakcje elektrodowe:

- na **katodzie** - redukcja jonów metalu M^{z+}, czyli nakładanie powłoki z metalu M:

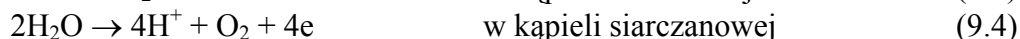
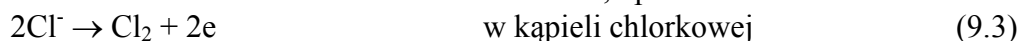
$$M^{z+} + z e \rightarrow M \quad (9.1)$$

- na **anodzie** – proces utleniania. W zależności od składu elektrolitu oraz rodzaju anody podczas elektrolizy mogą zachodzić różne reakcje anodowe:

- *anoda roztwarzalna* z metalu M – roztwarzanie anody prowadzi do stałego uzupełniania kąpeli w jony metalu zużywane w procesie katodowym



- *anoda nieroztwarzalna* – utlenianie składnika elektrolitu, np.



Metale osadzone elektrolitycznie posiadają strukturę krystaliczną (przy odpowiednio dobranym składzie roztworu można uzyskać strukturę amorficzną). Podstawowymi czynnikami, które wpływają na jakość powłok galwanicznych są:

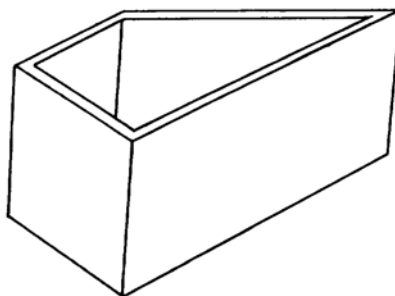
- *gęstość prądu* – wpływa na wielkość ziarna i jakość osadu katodowego. Przy małych gęstościach prądu, szybkość zarodkowania metalu jest mała, a szybkość wzrostu zarodków krystalicznych jest duża – powłoki są grubokrystaliczne. W miarę wzrostu gęstości prądu, zwiększa się szybkość zarodkowania – otrzymuje się powłoki drobnoziarniste. Przy zbyt wysokich gęstościach prądu mogą powstawać dendryty. Przy granicznej katodowej gęstości prądu rozładowywania jonów metalu może dojść do wydzielania metalu w postaci proszkowej lub współwydzielania wodoru. W rezultacie powłoki są porowate lub gąbczaste. Dodatkowo w przypadku współwydzielania wodoru, w przestrzeni przykatodowej spada stężenie jonów H^+ , co w konsekwencji może doprowadzić do wytrącania się soli zasadowych lub wodorotlenków metalu powłoki, które mogą być okludowane przez ziarna osadu katodowego. Wzrost gęstości prądu powoduje zwiększenie polaryzacji elektrod i potrzebę stosowania wyższego napięcia elektrolizy, a zatem zwiększa koszty procesu.
- *stężenie jonów metalu w kąpeli* – wpływa na wartość stosowanej gęstości prądu: zwiększając stężenie można stosować większe gęstości prądu bez obawy tworzenia się struktury grubokrystalicznej lub współwydzielania się wodoru. Ponadto, z elektrolitu o dużym stężeniu uzyskuje się powłoki bardziej zwarte, o lepszej przyczepności.
- *temperatura* – wzrost temperatury elektrolitu ma dwojakie działanie. Z jednej strony zwiększa szybkość dyfuzji jonów do powierzchni katody, co przeciwdziała powstawaniu osadów gruboziarnistych, z drugiej jednak strony - zwiększa szybkość wzrostu kryształów, co sprzyja powstawaniu struktury gruboziarnistej. Wzrost temperatury powoduje obniżenie polaryzacji elektrod, a więc prowadzi do zmniejszenia nadnapięcia wydzielania wodoru, co ułatwia jego współwydzielanie. Zachodzi zatem możliwość powstawania soli zasadowych w przestrzeni przykatodowej i ich wbudowywania się w narastającą warstwę metalu, co pogarsza jakość powłok.
- *mieszanie kąpeli* – umożliwia zastosowanie wyższych gęstości prądu, co jest równoznaczne ze zwiększeniem szybkości osadzania metalu bez obawy pogorszenia jakości powłoki.
- *substancje dodatkowe* – umożliwiają osadzanie się powłok błyszczących (tzw. dodatki blaskotwórcze) lub ułatwiają odrywanie się pęcherzyków wodoru od powierzchni katody (tzw. dodatki antypittingowe), co zapobiega tworzeniu się wżerów na powierzchni powłoki.
- *rodzaj elektrolitu* – obecność związków kompleksujących jony osadzanych metali (np. cyjanki) sprzyja tworzeniu się powłok drobnokrystalicznych, natomiast z roztworów soli prostych (siarczany, chlorki) powstają zwykle osady grubokrystaliczne. W przypadku, gdy metal powłoki może występować na różnych stopniach utlenienia, jakość powłoki zależy od rodzaju jonu obecnego w kąpeli. Na przykład powłoki cynowe uzyskiwane z elektrolitu zawierającego jony Sn^{2+} są gorszej jakości niż z kąpeli, która zawiera jony Sn^{4+} .

Kąpiele galwaniczne w zastosowaniach przemysłowych charakteryzuje się z punktu widzenia jakości osadzanych z nich powłok. Do najważniejszych z nich należą:

- *wgłębność* czyli tendencja do osadzania się powłoki o jednakowej grubości na całej powierzchni katody;
- *mikrowygładzanie* czyli zdolność do osadzania powłok błyszczących o powierzchni gładziej niż podłoże.

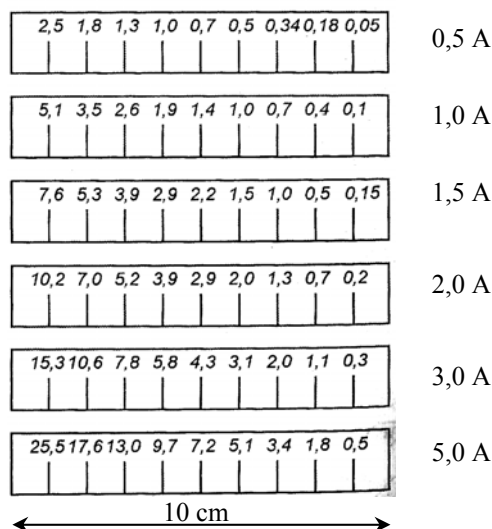
Właściwości kąpeli określa się przy użyciu tzw. komórek elektrolitycznych. Są to elektrolizery, w których stosuje się różne rozmieszczenie elektrod (równoległe, prostopadłe lub skośne względem siebie) warunkujące uzyskanie określonego rozdziału gęstości prądu. Ocena rozdziału metalu polega na osadzeniu powłoki w określonych warunkach i zmierzeniu jej grubości w różnych miejscach katody. Obserwacji wyglądu powłoki osadzonej w różnych miejscach katody, a więc przy różnych gęstościach prądu, pozwala na wyznaczenie przybliżonego zakresu gęstości prądu, w którym można uzyskać powłoki o żądanej jakości.

Najczęściej do badania zakresu osadzania się powłok stosuje się tzw. komórkę Hulla, której schemat przedstawiono na rys. 9.2. Przekrój komórki jest trapezem, przy czym katoda jest umieszczona pod kątem 39° w stosunku do anody. Katodę stanowi wypolerowana blaszka (miedziana lub stalowa) o długości 10 cm i szerokości 6 cm. W pomiarach stosuje się anody roztwarzane lub nieroztwarzalne. Do elektrolizera wlewa się zawsze jednakową ilość roztworu, np. 250 cm³. Przy wykonywaniu prób objętość kąpeli musi być dokładnie odmierzona, a komórka idealnie czysta, spłukana wodą destylowaną. Czas prowadzenia elektrolizy 3-20 min. Przy zastosowaniu anod nieroztwarzalnych liczba prób wykonanych z jednej porcji kąpeli jest mniejsza niż w przypadku stosowania anod roztwarzanych, ze względu na zubożenie kąpeli. Maksymalna liczba prób wykonywanych z jednej porcji roztworu nie powinna przekraczać 8.



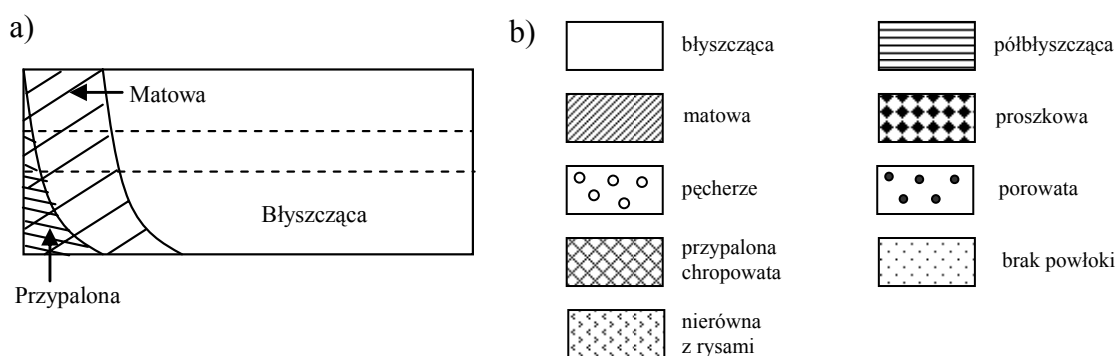
Rys.9.2. Schemat budowy komórki Hulla.

Dla większości zastosowań niezbędne jest cechowanie komórki. Polega ono na pomiarze rozdziału gęstości prądu. Można go przeprowadzić bezpośrednio amperomierzem (gdy używa się kilku izolowanych od siebie katod) lub przy użyciu małej katody pomocniczej (wąski pasek metaliczny). Ponieważ kąpiele wykazują często zbliżony rozdział gęstości prądu, można wykreślić jedną średnią krzywą rozdziału gęstości prądu. Na rys.9.3 przedstawiono przykłady możliwych rozdziałów gęstości prądu w komórce Hulla przy różnych natężeniach prądu stosowanych w pomiarach.



Rys.9.3. Przybliżony rozkład gęstość prądu (w A/dm²) ustalający się w różnych miejscach katody przy przepływie prądu o różnym natężeniu.

Na rys.9.4 przedstawiono przykładowy schemat wyglądu powierzchni katody po próbie. Przy odczytywaniu wartości gęstości prądu odpowiadających poszczególnym obszarom bierze się pod uwagę pasmo zaznaczone linią przerywaną. Wartości gęstości prądu w poszczególnych punktach wyznacza się poprzez porównanie ze skalą przedstawioną na rys. 9.3. Przykładowo, jeśli osad katodowy przedstawiony na rys.9.4 uzyskano przy natężeniu prądu 3A to obszar powłok błyszczących odpowiada gęstości prądu 0,3-11 A/dm². Należy pamiętać jednak, że podany zakres gęstości prądu obarczony jest dość dużym błędem i w celu wyznaczenia dokładnych warunków osadzania powłok należy wykonać dodatkowe pomiary.



Rys.9.4. Schemat wyglądu powierzchni katody po pomiarze w komórce Hulla (a) oraz symbolika oznaczania wyglądu powierzchni powłok (b).

Pewną trudność przy omawianiu wyników może stanowić notowanie wyników pomiarów przeprowadzonych w komórce elektrolitycznej. Często zachodzi bowiem konieczność zachowania katody lub wykonania jej zdjęcia. Dla uproszczenia sposobu notowania jakości uzyskanych osadów katodowych zaproponowano symbolikę rysunkową przedstawioną na rys.9.4b.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest ocena wpływu składu elektrolitu oraz warunków prądowych na jakość galwanicznych powłok niklowych z zastosowaniem komórki Hulla.

ODCZYNNIKI I APARATURA

komórka Hulla	zasilacz prądu stałego	kąpiele do niklowania
1 płytka niklowa	amperomierz	96% C ₂ H ₅ OH
3 płytki miedziane	mikroskop optyczny	
Skala		

WYKONANIE ĆWICZENIA

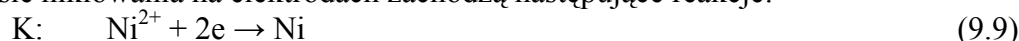
1. W zależności od składu kąpieli można uzyskać powłoki niklowe o różnych własnościach. Skład roztworów stosowanych w ćwiczeniu podano w tabeli 9.1.

Tabela 9.1
Skład kąpieli stosowanych do niklowania.

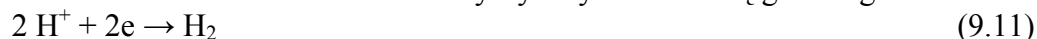
Kąpiel chlorkowa		Kąpiel Siarczanowo-chlorkowa		Kąpiel do nakładania powłok czarnych	
Składniki	Stężenie, g·dm ⁻³	Składniki	Stężenie, g·dm ⁻³	Składniki	Stężenie, g·dm ⁻³
NiCl ₂ · 6H ₂ O	300	NiSO ₄ · 7H ₂ O	250	NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	50
H ₃ BO ₃	40	NiCl ₂ · 6H ₂ O	30	NiSO ₄ · 7H ₂ O	70
		H ₃ BO ₃	30	ZnSO ₄ · 6H ₂ O	35
		sacharyna	3	NaSCN	15
Parametry elektrolizy		Parametry elektrolizy		Parametry elektrolizy	
pH = 4,0 i = 1 – 5 A·dm ⁻²		pH = 4,0 i = 3 – 11 A·dm ⁻²		pH = 5,0 i = 0,2 – 2 A·dm ⁻²	

2. Przed przystąpieniem do pomiarów należy przygotować komórkę Hulla. Płytkę miedzianą, która będzie stanowić katodę, należy przemyć papierem ściernym, przepłukać wodą, alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza i zważyć na wadze analitycznej. Przed pomiarem płytkę niklową (anoda) należy wyczyścić papierem ściernym, wypłukać wodą destylowaną i alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza. Po umieszczeniu elektrod w odpowiednich pozycjach, do elektrolizera należy wlać 250 cm³ roztworu.

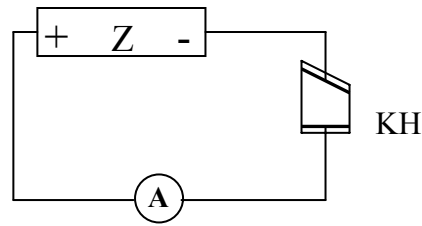
W czasie niklowania na elektrodach zachodzą następujące reakcje:



Osadzaniu metalu na katodzie może towarzyszyć wydzielanie się gazowego wodoru:



3. Należy zestawić układ pomiarowy według schematu przedstawionego na rys.9.5.



Rys.9.5. Schemat układu pomiarowego: Z – źródło prądu stałego; A – amperomierz; KH – komórka Hulla.

5. Osadzanie powłok niklowych należy przeprowadzić przez okres 15 min. stosując natężenie prądu odpowiadające zakresom gęstości prądu podanym w Tabeli 9.1 i dobrane zgodnie ze skalą przedstawioną na rys.9.3.

6. Po zakończeniu pomiaru katodę należy przepłukać wodą, alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego. Należy wyznaczyć rozkład gęstości prądu zgodnie z załączonymi skalami. Otrzymane powłoki należy poddać ocenie wizualnej, opisać jakość powłok, wyniki zanotować stosując także symbolikę rysunkową. Należy przeprowadzić obserwacje powłok pod mikroskopem optycznym. Wyznaczyć grubość warstwy niklowej za pomocą warstwowierza w punktach co 1 cm.

OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

1. Opisać wygląd zewnętrzny otrzymanych powłok (barwa, połysk, struktura, jednorodność, zwartość, przyczepność, grubość) w powiązaniu do wartości gęstości prądu. Wyznaczyć optymalne wartości gęstości prądu pozwalające na uzyskanie powłok dobrej jakości.
2. Należy wyjaśnić zasadność stosowania powłok niklowych jako pokryć dekoracyjnych i/lub ochronnych oraz podać przykłady zastosowań.
3. Wyjaśnić celowość stosowania kąpeli o różnym składzie do nakładania powłok z danego metalu.