

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLITECHNIKA ŁÓDZKA**

**INSTRUKCJA
DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH**

LABORATORIUM KOROZJI

ĆWICZENIE NR 5

TECHNOLOGIE NANOSZENIA POWŁOK GALWANICZNYCH

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z rodzajami ochronnych powłok metalowych i metodami ich nanoszenia wraz z metodyką przygotowania powierzchni metalowych pod pokrycia ochronne.

WSTĘP TEORETYCZNY

RODZAJE POWŁOK I STAWIANE IM WYMAGANIA

Metodą galwaniczną można osadzać większość metali zarówno elektrododatnich, np. Au, Ag, Cu, jak i elektroujemnych, jak Zn, Sn, Ni, Cd, Fe w stanie czystym lub jako stopy galwaniczne np. Cu-Zn.

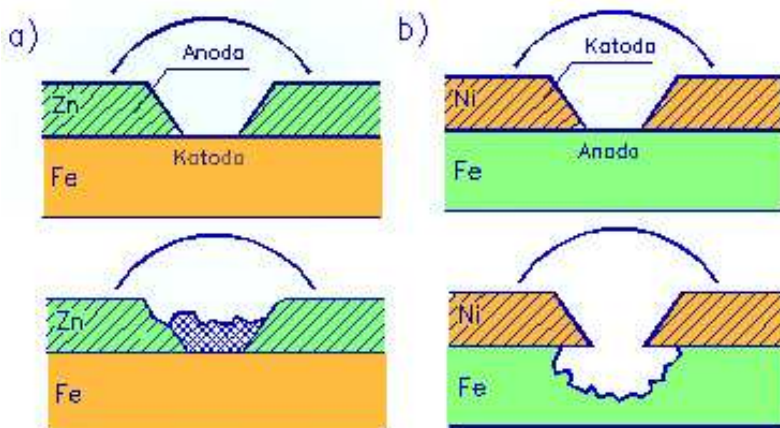
Klasyfikacja z punktu widzenia sposobów nakładania lub wytworzenia powłok:

- powłoki elektrolityczne
 - a) jednowarstwowe,
 - b) wielowarstwowe.
- powłoki osadzane metodą chemiczną (chemiczne),
- powłoki konwersyjne
 - a) wytwarzane chemicznie,
 - b) wytwarzane elektrochemicznie.

W zależności od przeznaczenia wyróżnia się powłoki:

- ochronne, zabezpieczające metal przed korozją, np. Zn na stali,
- dekoracyjne lub ochronno-dekoracyjne, poprawiające wygląd przedmiotu, bądź jednocześnie chroniące przed korozją, np. Ni na stali, czy wielowarstwowe Cu-Ni-Cr na stali,
- techniczne, wytwarzane w celu nadania powierzchni metalu określonych własności fizycznych lub technologicznych; zwiększonej odporności na ścieranie, zmniejszonego współczynnika tarcia, podwyższonego przewodnictwa elektrycznego, poprawy zdolności łączenia przez lutowanie, zwiększenie stopnia odbicia i połysku powierzchni, bądź zmiany wymiarów pokrywanych części, regeneracji zużytych części, zabezpieczenia określonych powierzchni w czasie wykonywania procesów obróbki powierzchniowej.

Mechanizm działania ochronnego powłok galwanicznych jest związany z rodzajem metalu podłoża i powłoki. Wyróżnia się powłoki anodowe i katodowe.



Powłoki anodowe w określonych środowiskach

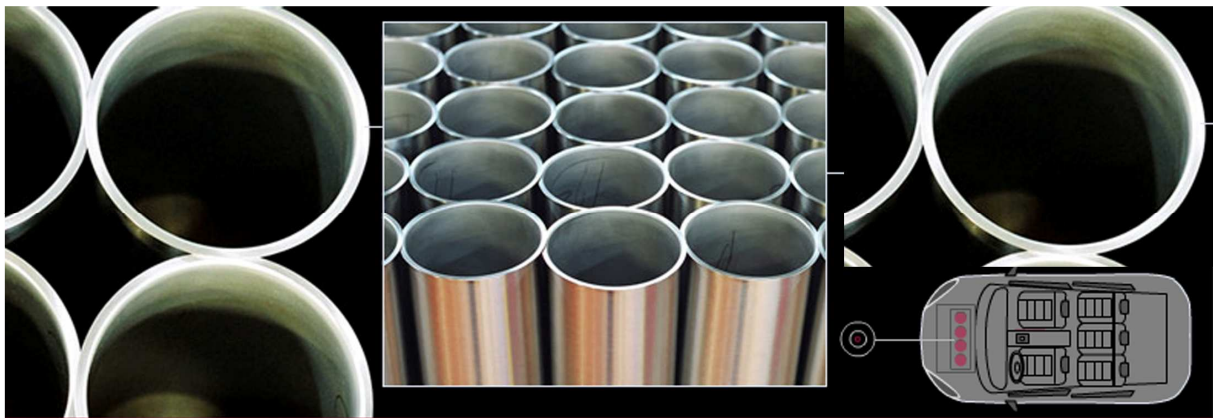
korozyjnych mają niższy potencjał elektrochemiczny od potencjału chronionego podłoża. W przypadku uszkodzenia powłoki lub występowania w niej porów niszczeniu ulega powłoka, tak jak np. Zn lub Cd na stali,

Powłoki katodowe w określonych środowiskach korozyjnych wykazują wyższy potencjał elektrochemiczny (bardziej dodatni) od potencjału chronionego podłoża. Pęknięcia, odpryski, pory, odsłonięcie podłoża wzbudza ogniwo galwaniczne, w którym anodą jest podłoże, ulegające korozji pod powłoką. Powłoki katodowe chronią więc podłoże wyłącznie przez mechaniczne odizolowanie od środowiska korozyjnego. Efektywność działania powłok katodowych zwiększa się ze wzrostem ich grubości.

Do wymagań stawianych powłokom galwanicznym należą min.: dobra przyczepność powłoki do podłoża, wygląd zewnętrzny, drobnokrystaliczna struktura, szczelność, odpowiednia, minimalna grubość dla danych warunków użytkownika.

Głównymi czynnikami wpływającymi na wartość powłoki są: stężenie i intensywność mieszania elektrolitu, temperatura, obecność substancji powierzchniowo czynnych, gęstość prądu katodowego, rodzaj elektrolitu, własność metalu, na którym osadza się powłokę.

Technologia nakładania powłok galwanicznych obejmuje:



- przygotowanie powierzchni podłoża,
- elektrolityczne nakładanie powłoki,
- obróbkę wykańczającą.

Powłoki galwaniczne wymagają bardzo starannego i dokładnego przygotowania powierzchni metalu podłoża do elektrolizy.

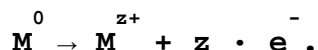
Powłoki elektrolityczne nakładają się w procesach elektrolizy na podłoże przewodzące prąd elektryczny. Odpowiednio oczyszczone, odtłuszczone i pozbawione warstwy tlenków wyroby metalowe przeznaczone do nakładania powłok zanurzane są w roztworze elektrolitu zawierającego jony metalu

powłokowego. W czasie przepływu prądu stałego przez elektrolit jony metalu przemieszczają się w kierunku pokrywanego podłoża (katody) i wydzielają na nim tworząc powłokę.

Na katodzie osadzanie metalu zachodzi zgodnie z równaniem:



Jednocześnie anoda, która zwykle jest z tego samego metalu, co wytwarzana powłoka, rozpuszcza się według równania:



Powstające jony metalu zasilają elektrolit, co pozwala utrzymywać ich określone stężenie podczas elektrolizy. Przemieszczanie się jonów podczas elektrolizy jest skutkiem nie tylko przepływu prądu, ale także dyfuzji i konwekcji.

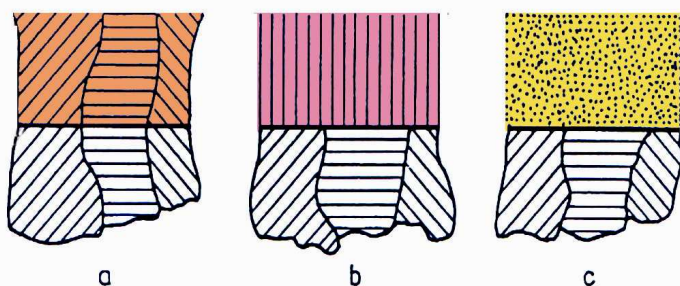
Proces elektrolizy można prowadzić w roztworach elektrolitów zawierających proste jony osadzanych metali, jak i w roztworach zawierających związki kompleksowe (zespolone), przy czym wydzielanie powłok z kąpeli jonów kompleksowych zachodzi przy znacznie obniżonych potencjałach katod.

Podczas elektrolizy możliwe jest jednoczesne wydzielanie na katodzie dwóch lub więcej metali, które tworzą powłoki stopowe, np. przez jednoczesne osadzanie miedzi i cynku wytwarza się powłokę mosiężną.

Na elektrodach poza procesami podstawowymi wydzielania i rozpuszczania metalu mogą zachodzić niepożądane procesy uboczne, na katodzie np. wydzielanie gazowego wodoru, co nie tylko powoduje zużycie części prądu i zmniejszenie wydajności procesu, ale inne szkodliwe skutki, jak np. kruchość wodorową pokrywanego metalu.

CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA BUDOWĘ POWŁOKI GALWANICZNEJ

Głównymi czynnikami wpływającymi na wygląd powłoki są: gęstość prądu katodowego, stężenie i intensywność mieszania elektrolitu, temperatura, obecność substancji powierzchniowo czynnych, rodzaj elektrolitu, własności metalu, na którym osadza się powłokę.



Przy małych gęstościach prądu wyładowanie jonów na katodzie następuje powoli i szybkość wzrostu powstałych już zarodków

Zasadnicze typy struktur elektrolitycznie osadzanych metali:

przekracza szybkość powstawania nowych zarodków. Warunki te sprzyjają powstawaniu powłok grubokrystalicznych. W miarę wzrostu gęstości prądu zwiększa się również szybkość powstawania zarodków i powłoka staje się dzięki temu bardziej drobnoziarnista. Przy bardzo dużych gęstościach prądu stężenie rozładowujących się jonów w pobliżu katody bardzo maleje, wskutek czego kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku warstw roztworu o większym stężeniu osadzanych jonów. Na powłoce powstają w takim przypadku narosty (dendryty). Przy zwiększaniu gęstości prądu może dojść do wydzielania wodoru, wskutek czego powłoki mogą być porowate i gąbczaste.

Proces elektrokryształizacji przebiega w dwóch etapach:

- tworzenie zarodków kryształizacji,
- rozrost zarodków i formowanie powłoki.

Szybkość tworzenia zarodków i szybkość wzrostu kryształów decydują o budowie powłoki galwanicznej. Pożądane powłoki drobnoziarniste otrzymuje się przy względnie większej szybkości tworzenia zarodków niż szybkości wzrostu kryształów.

Wielkość kryształów osadzanego metalu, ich orientacja i kształt wpływają na niektóre własności powłok.

POWŁOKI CYNKOWE

Rozpowszechnienie powłok cynkowych wynika z dostępności, niskiej ceny, dobrych własności ochronnych i dekoracyjnych tego metalu.



Cynk jako metal bardziej elektroujemny niż żelazo, tworzy na stali i żeliwie powłoki anodowe. W wilgotnym powietrzu powstające na powierzchni produkty korozji tworzą dość szczelną warstwę izolującą podłoże od środowiska. Jako dodatkowe zabezpieczenie antykorozyjne powłok cynkowych stosuje się wytwarzanie na nich warstewek chromianowych lub fosforanowych, a ostatnio zalecanych chromitowych.

Do cynkowania stosuje się kilka typów kąpiele galwanicznych, zależnie od wymaganych własności i zastosowania powłoki. Są to kąpiele kwaśne, słabokwaśne oraz alkaliczne - cyjankowe i bezcyjankowe. Cynkowanie nowej generacji jest oparte na elektrolitach alkalicznych bezcyjankowych.

Szerokie zastosowanie znalazły kąpiele kwaśne do ciągłego pokrywania taśm, blach, drutów i rur stalowych.

Przykładowy skład kąpieli i warunki procesu:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500g/l,
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50g/l,
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 30g/l,
- przy pH 3,8 ÷ 4,4, gęstości prądu 3-10 A/dm² i temperaturze 18 ÷ 25°C, z anodą w postaci metalicznego cynku.

W procesie cynkowania ciągłego osadzona powłoka o grubości 3÷12 μm stanowi zabezpieczenie przed korozją, a wartość ochronna jest proporcjonalna do grubości.



Istotną zaletą galwanicznych powłok cynkowych jest ich dobra przyczepność do podłoża, a jednocześnie większa plastyczność niż otrzymany innymi metodami. Szczególnie duże ilości cynku zużywa się w przemyśle maszynowym i samochodowym do pokrywania taśm, blach, drutów stalowych i drobnych

elementów. Cynkowane są też elementy wyposażenia samochodów, rowerów, urządzeń domowych, sprzętu elektrycznego. Blachy cynkowane galwanicznie używane są do wytwarzania wytłoczek nadwozi samochodowych i zbiorników paliwa.

Większą odporność korozyjną galwanicznych powłok cynkowych można uzyskać przez wprowadzenie do kąpieli galwanicznej np. soli chromu i kobaltu, które wbudowują metaliczny kobalt i tlenek chromu do powłoki, podczas jej osadzania. Ponadto zwiększenie odporności blach cynkowanych można uzyskać przez nakładanie powłok stopowych cynk-nikiel (13% Ni), czy cynk-żelazo (10 ÷ 20% Fe).

WYDAJNOŚĆ PRĄDOWA

Zgodnie z prawem Faradaya masa metalu wydzielonego na katodzie m jest proporcjonalna do wielkości ładunku Q przeniesionego przez elektrolit:

$$m = k \cdot Q,$$

przy czym

k - współczynnik proporcjonalności (równoważnik elektrochemiczny substancji wydzielonej [g/A*s]) $k = M/n * F$
 $Q = I*t$, więc :

$$m = k \cdot I \cdot t$$

gdzie:

I - natężenie prądu,

t - czas,

n - liczba ładunków jonu metalu (wartościowość),

M- masa atomowa lub cząsteczkowa,

F - stała Faradaya. Stała Faradaya'a=96500[A*s]

Jeżeli pożądaną reakcją osadzania metalu na katodzie towarzyszą procesy uboczne, np. wydzielanie wodoru, to występują pozorne odstępstwa od prawa Faradaya, ponieważ część ładunku zostaje zużyta w reakcji ubocznej, obniżając efekt reakcji pożądaną. Dlatego w zagadnieniach elektrolizy technicznej stosowane jest pojęcie wydajności prądowej, jako stosunek ilości substancji wydzielanej do jej ilości obliczonej z prawa Faradaya.

Wydajność prądowa η jest to stosunek masy m_{rz1} substancji pożądaną otrzymaną w wyniku elektrolizy rzeczywiście do jej ilości m_t przewidywanej teoretycznie

$\eta = m_{rz} / m_t * 100\%$ a więc :

$$\eta = m_{rz} * 96500 * 100\% / i * t * A$$

gdzie A-równoważnik chemiczny danej substancji

Średnia grubość naniesionej powłoki [μm]:

$$\sigma_{sr} = m * 10^6 / \gamma * s$$

m-przyrost masy elementu pokrywanego po procesie [kg]

s- powierzchnia pokryta [m^2]

γ - gęstość osadzanego metalu kg/m^3

Równoważnik elektrochemiczny cynku = $0,3388 * 10^{-3}$ [g/A*s]

Gęstość cynku = $7,14 * 10^3$ [kg/m^3]

Przebieg ćwiczenia notujemy w tabeli:

Czas [s]	
Natężenie prądu [A]	
Napięcie [V]	
Temperatura [C]	
Powierzchnia katody [m ²]	
Masa katody przed elektrolizą [g]	
Masa katody po elektrolizie [g]	
Przyrost masy katody [g]	

Sprawozdanie winno zawierać :

- opis stosowanych technologii wytwarzania powłok ochronnych
- określenie wydajności prądowej procesu cynkowania i grubości naniesionej powłoki

Przebieg ćwiczenia

1. Nanoszenie powłoki cynkowej

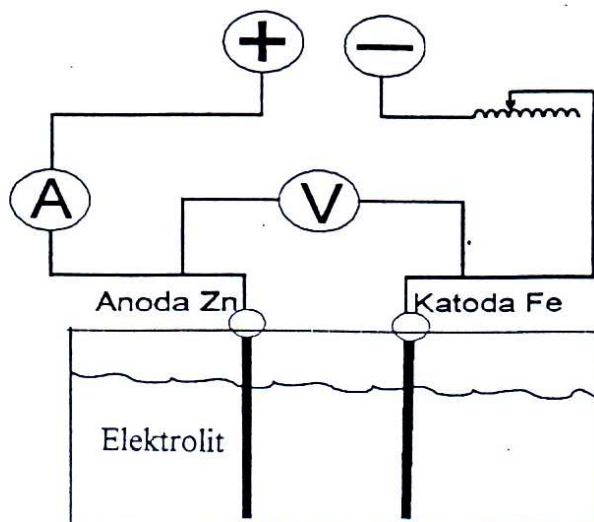
Przygotowujemy odpowiednią do wielkości elektrolizera ilość elektrolitu o składzie:

- $15 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnO}$
- $260 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$
- $25 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$
- $1.5 - 2 \text{ g/dm}^3 \text{ dekstryny}$
- $1.0 - 1.5 \text{ g/dm}^3 \text{ tiomocznika}$

pH = 6.8 – 7.0

Powierzchnię katody czyścimy i odtuszczamy (patrz część teoretyczna), ważymy i określamy jej czynną powierzchnię. Montujemy układ do cynkowania elektrolitycznego wg schematu podanego na poniższym rysunku.

Proces prowadzimy bez mieszania elektrolitu w temperaturze otoczenia 15 – 20 C.



Natężenie prądu, które w czasie trwania procesu winno być stałe , obliczamy na podstawie katodowej gęstości prądu wynoszącej dla tego procesu $50 - 80 \text{ A/m}^2$ i określonej wcześniej czynnej powierzchni katody.

Czas trwania procesu przyjmujemy w granicach 15 – 30 min w zależności od oczekiwanej grubości powłoki.

Po naniesieniu powłoki wyłączamy prąd, katodę płuczemy pod bieżącą wodą , suszymy i ważymy na wadze analitycznej.