

Laboratorium Ochrony przed Korozją

GALWANOTECHNIKA I Ćw. 5: POWŁOKI OCHRONNE NIKŁOWE I MIEDZIOWE

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z ochroną elektrochemiczną metali oraz metodami nakładania powłok ochronnych: metodą elektrolityczną na przykładzie powłoki niklowej oraz metodą chemiczną na przykładzie powłoki miedzianej.

WPROWADZENIE

Jedną z ważniejszych metod ochrony metali przed korozją polega na nanoszeniu powłok galwanicznych na ich powierzchnię. Galwaniczna powłoka metalowa ma gwarantować jak najlepsze odizolowanie metalu podłoża od środowiska korozyjnego. Galwanotechnika jest działem elektrochemii, zajmującym się teorią i praktycznym zastosowaniem procesów zachodzących na elektrodach, a wymuszonych zewnętrzną różnicą potencjałów i związanych z przepływem prądu w ogniwie galwanicznym. Do procesów tych zalicza się przede wszystkim elektrolityczne nakładanie powłok metalicznych, elektrolityczne trawienie metali, polerowanie, barwienie metali, metaloplastykę, powlekanie tworzyw sztucznych metalami, wytwarzanie proszków metalicznych, utlenianie (głównie utlenianie anodowe aluminium).

Powłoki наносzone na metal chroniony powinny charakteryzować się następującymi parametrami:

- drobnoziarnistą strukturą: wpływ na wielkość ziarna ma gęstość stosowanego prądu w czasie elektrolizy, temperatura oraz użycie substancji powierzchniowo czynnych,
- dobrą przyczepność do podłoża uzyskiwaną przez doskonałe oczyszczenie metalu chronionego: jest to jedna z najważniejszych czynności przed przystąpieniem do elektrolitycznego nanoszenia powłok metalicznych,
- niskimi naprężeniami własnymi między metalem chronionym a powłoką, które zapobiegają łuszczeniu się powłok.

Z użytkowego punktu widzenia, oprócz antykorozyjnych powłok katodowych i anodowych, niezwykle interesujące i często stosowane są powłoki dekoracyjne: złote, rodowe, platynowe, srebrne, miedziane, itp.

Zależnie od charakteru ochrony powłoki dzielą się na: powłoki anodowe i katodowe. Powłokami anodowymi są te, których potencjał elektrodowy w danych warunkach jest bardziej elektroujemny niż potencjał chronionego metalu, stanowi anodę w ogniwie metalu podłoża – metal powłoki. W praktyce oznacza to, że po uszkodzeniu powłoki lub w przypadku obecności porów w powłoce i w obecności elektrolitu nie następuje niszczenie metalu podłoża, lecz niszczenie samej powłoki galwanicznej. Powłoki anodowe chronią, więc metal podłoża w sposób nie tylko mechaniczny, lecz i elektrochemiczny. Przykładem powłok anodowych są powłoki cynkowe i kadmowe na stali w środowisku morskim. Powłoki katodowe są to powłoki z metalu, który w danych warunkach jest bardziej szlachetny niż chroniony metal, o potencjale bardziej elektrododatnim niż potencjał metalu podłoża. Powłoka katodowa chroni metal podłoża tylko mechanicznie i stanowi izolację między chronioną powierzchnią a środowiskiem korozyjnym. Spełnia więc swoje zadania ochronne w przypadku, gdy jest całkowicie szczelna. W przypadku odsłonięcia metalu podłoża w obecności elektrolitu tworzy się ogniwo galwaniczne, w którym metal powłoki stanowi katodę a metal podłoża anodę. Dla stali w środowiskach korozyjnych powłokami katodowymi są: powłoki złote, srebrne, niklowe i miedziane. Powłoki miedziane osadzone są również w celach dekoracyjnych w postaci jednej warstwy lub jako powłoki wielowarstwowe (np. Cu-Ni-Cu). Powłoki miedziane można nakładać dwoma sposobami: elektrolitycznie, w kąpielach siarczanowych i cyjankowych lub chemicznie na drodze reakcji wymiany, przez zanurzenie metalu o niższym potencjale elektrochemicznym od potencjału miedzi w roztworze soli miedzi (II). W tym wypadku zachodzi samorzutna reakcja roztwarzania się (utlenianie) metalu mniej szlachetnego i osadzania się (redukcja) miedzi.

WYKONANIE ĆWICZENIA

NIKLOWANIE MIEDZI

Przygotowanie próbek

Do wykonania ćwiczenia potrzebne są dwie próbki miedziane w kształcie prostokątnych płytek. Należy wyznaczyć pole powierzchni płytek z pomiarów geometrii przy pomocy suwmiarki. Powierzchnię dobrze oczyścić papierem ściernym, odtłuścić próbki w alkoholu i po wysuszeniu zważyć na wadze analitycznej.

Odtłuszczenie w rozpuszczalniku organicznym (opcja)

Zanurzyć próbkę na okres 30 sek. w niewielkiej ilości czterochlorku węgla. Czynność tą powtórzyć 3-krotnie w czystych porcjach rozpuszczalnika. Po odtłuszczeniu wymyć gorącą wodą bieżącą.

Odtłuszczenie za pomocą tlenku magnezu (opcja)

Próbkę przetrzeć pastą wykonaną z tlenku magnezu i wody, po czym przepłukać gorącą wodą bieżącą.

Odtłuszczenie w kąpeli alkalicznej (opcja)

Przygotować roztwór o składzie:

- NaOH – 25g/l
- Na₂CO₃- 50g/l
- Na₂SiO₃ 2-3g/l

Odtłuszczenie przeprowadzić przez zanurzenie próbek przez okres 30 sekund w niewielkiej ilości gorącego roztworu. Po odtłuszczeniu próbkę przepłukać gorącą bieżącą wodą. Sprawdzić zwilżalność. Uwaga: Odtłuszczony metal jest całkowicie zwilżany przez wodę.

Trawienie chemiczne (opcja)

Próbkę trawić przez zanurzenie w niewielkiej ilości 10% HCl. Po trawieniu próbkę należy przepłukać w wodzie destylowanej.

Trawienie anodowe (opcja)

Przygotować 250 cm³ 30% roztworu kwasu siarkowego, wychodząc ze stężonego H₂SO₄. Odmierzyć odpowiednią ilość tak sporządzonego roztworu do przygotowania 50cm³ 5% H₂SO₄, służącego do dotrawiania. Pozostałą ilość 30% H₂SO₄ przenieść do zlewki o pojemności 400 cm³, zanurzyć w nim elektrodę ołowianą jako katodę i próbkę jako anodę. Podłączyć układ do elektrolizera. Prowadzić proces elektrolizy przy gęstości prądu 5A/dm² przez okres 1 minuty. Odpowiednią wartość natężenie prądu elektrolizy wyliczyć na podstawie znajomości powierzchni trawionej próbki.

Po trawieniu próbkę przepłukać bieżącą wodą destylowaną, przemyć alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.

Dotrawianie

Przygotować 50 cm³ 5% H₂SO₄. Bezpośrednio przed rozpoczęciem procesu nikirowania próbkę zanurzyć na okres 1 minuty w przygotowanym roztworze kwasu siarkowego.

Nikirowanie

Nikirowanie prowadzone jest z wykorzystaniem kąpeli Wattsa. Do zlewki o pojemności 400 cm³ wlać około 250 cm³ kąpeli do nikirowania.

Skład kąpeli Wattsa:

- | | |
|---|---------------|
| • NiSO ₄ · 7H ₂ O | 240 – 350 g/l |
| • NiCl ₂ · 6H ₂ O | 30 – 60 g/l |
| • H ₃ BO ₃ | 30 – 40 g/l |
| • H ₂ O ₂ | 0,5 – 1 ml/l |

Ustalić pH roztworu na wartość 3,5 – 4,5 wprowadzając bardzo ostrożnie (po kropli) i mieszając roztwór 5% H₂SO₄ lub 0,1 M NaOH. Po dodaniu każdej kropli sprawdzić pH roztworu za pomocą papierków wskaźnikowych.

Zlewkę z kąpielą ustawić na płycie grzejnej elektrolizera, umieścić w zlewce mieszadło magnetyczne. Włączyć elektrolizer. Przyciskami „GÓRA” i „DÓŁ” ustalić położenie miernika temperatury tak, żeby końcówka była zanurzona w roztworze. Włączyć grzanie oraz mieszanie. Pilnować aby temperatura kąpeli nie przekroczyła 60°C.

Po ogrzaniu kąpeli do właściwej temperatury umieścić w zlewce anodę niklową i próbkę miedzianą. Przewodami podłączyć elektrody do elektrolizera. Zwrócić szczególną uwagę na odpowiednią polaryzację elektrod. **Uwaga: włączenie układu i rozpoczęcie nikirowania wolno wykonać wyłącznie za zgodą prowadzącego ćwiczenia!**

Dla pierwszej próbki:

Proces nikirowania przeprowadzić przy gęstości prądu $d = 2,5\text{A}/\text{dm}^2$ przez okres 5 minut, cały czas mieszając roztwór za pomocą mieszadła magnetycznego. Po upływie ustalonego czasu przerwać elektrolizę. Wyjąć próbkę z kąpeli, przepłukać dokładnie w wodzie destylowanej, przemyć alkoholem, wysuszyć, zważyć na wadze analitycznej.

Ponowić proces nikirowania zachowując poprzednie warunki. Powyższe operacje powtórzyć 3-krotnie. Łączny czas nikirowania wynosi 15 minut. Po kolejnych etapach nikirowania przeprowadzić wzrokową ocenę wyglądu powierzchni naniesionej powłoki galwanicznej. Wyniki pomiarów i obserwacje zanotować w tabeli 1. Zużyty roztwór Wattsa nadaje się ponownie do nikirowania.

Dla drugiej próbki:

Pierwszy etap niklowania wykonać zgodnie z opisem przedstawionym dla próbki pierwszej. Proces prowadzić przy gęstości prądu $2,5\text{A}/\text{dm}^2$, po czym przerwać elektrolizę. Wyjąć próbkę z kąpeli, przepłukać dokładnie w wodzie destylowanej, przemyć alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej. Proces niklowania wraz z opisaną wcześniej procedurą powtórzyć dwukrotnie zwiększając za każdym razem gęstości prądu o $2,5\text{A}/\text{dm}^2$. Czas każdego etapu niklowania jest stały i wynosi 5 minut. Wyniki i obserwacje zanotować w tabeli 2.

Na przygotowanych wcześniej zglądach metalograficznych z niklowanych próbek miedzianych przeprowadzić obserwacje mikroskopowe. Wyniki opisać w sprawozdaniu.

Opracowanie wyników pomiarów

1. Wyznaczyć ilość niklu wydzielonego na elektrodzie i porównać z ilością obliczoną w oparciu o prawo Faradaya. Obliczenia należy przeprowadzić dla próbki miedzianej po każdym etapie niklowania.

Równoważnik elektrochemiczny niklu $k = 1,095 \text{ g}/\text{A}\cdot\text{h}$.

2. Obliczyć wydajność prądową η procesu po każdym etapie niklowania.

3. Wyznaczyć, objętość, jaką zajmuje wydzielona masa niklu po kolejnych etapach niklowania. Do obliczeń należy wziąć rzeczywistą masę osadzonej warstwy, która wynosi:

$$m = m_1 \cdot \frac{\eta}{100}$$

gdzie: m_1 – masa osadzonego niklu wyliczona z prawa Faradaya przy 100 % wydajności.

4. Obliczyć grubość naniesionej warstwy niklu

w oparciu o wyznaczoną wcześniej objętość

- metodą wagową, w oparciu o zależność:

$$d = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10000}{D \cdot S}$$

gdzie :

d- grubość powłoki, μm

m_1 - ciężar powłoki po niklowaniu [g]

m_2 -ciężar powłoki przed niklowaniem [g]

D- ciężar właściwy powłoki $8,9 \text{ g}/\text{cm}^3$

S-powierzchnia próbki [cm²]

Obliczenia przeprowadzić po każdym etapie niklowania próbki.

5. Wykreślić zależność grubości osadzonej powłoki od czasu niklowania.

Uwaga: Powyższe obliczenia: z pkt. 1-5 powtórzyć dla drugiej próbki.

6. Wyznaczyć

- a) grubość powłoki niklowej metodą wagową,
- b) szybkość osadzania powłoki [$\mu\text{m/h}$]
- c) wykreślić zależność:
 - grubości powłoki od gęstości prądu dla $t = \text{const.}$
 - szybkości osadzania powłoki od gęstości prądu

7. Zapisać i przedstawić wnioski z obserwacji mikroskopowych powłok

8. Uzupełnić tabele 1 i 2 oraz przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

MIEDZIUWANIE STALI

Przygotowanie próbek

Należy przygotować trzy płytki żelazne (stalowe). Jedną z próbek oczyścić mechanicznie papierem ściernym do uzyskania gładkiej powierzchni z metalicznym połyskiem. Pozostałe dwie próbki wytrawić w stężonym HNO₃. Jedną z uprzednio wytrawionych próbek aktywować przez włożenie do roztworu kwasu solnego (roztwór 18% HCl) i trzymać tam aż do momentu wydzielania się wodoru. Następnie wszystkie próbki przemyć bieżącą wodą i alkoholem, wysuszyć i zważyć.

Miedziowanie

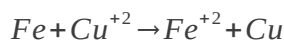
Tak przygotowane próbki umieścić w zlewkach zawierających roztwór do miedziowania (CuSO₄ · 5 H₂O – 150 g/l). Proces miedziowania prowadzić w następujących warunkach:

- Przez 1 minutę próbkę czyszczoną mechanicznie,
- Przez 3 minuty próbkę pasywowaną w stężonym HNO₃,
- Przez 5 minut próbkę aktywowaną w HCl po jej wcześniejszej pasywacji w HNO₃.

Po zakończeniu procesu miedziowania, próbki przemyć wodą, wysuszyć i zważyć. Przy opracowywaniu wyników porównać ilość i jakość osadzonej warstwy miedzi w zależności od sposobu przygotowanej powierzchni.

Opracowanie wyników

Obliczyć ilość wydzielonej miedzi znając przyrost masy próbki. Należy zaznaczyć, że przyrost masy próbki nie jest równy ilości wydzielonej miedzi, gdyż równocześnie z redukcją miedzi zachodzi reakcja utleniania (roztwarzania) żelaza:



co oznacza, że podczas roztwarzania np. 1 mola Fe (56 g) wydziela się na próbce 1 mol Cu (64 g). A zatem wydzieleniu się 64 gramów miedzi odpowiada zaledwie 8 gramowy przyrost masy próbki.

W sprawozdaniu należy umieścić

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat aparatury do niklowania z krótkim opisem
3. Tabele, wykresy, przykłady obliczeń zgodnie z opisem opracowania wyników
4. Obserwacje otrzymanych powłok niklowych i miedziowych
5. Wnioski

Zagadnienia do opracowania

1. Prawa elektrolizy. Reakcje elektrodowe. Prawa Faradaya
2. Rodzaje elektrolitycznych powłok ochronnych
3. Parametry technologiczne galwanotechniki i ich wpływ na rodzaj otrzymywanej powłoki
4. Rodzaje kąpieli do niklowania
5. Charakterystyka kąpieli Wattsa oraz rola jej składników w elektrolizie
6. Technologia nakładania powłok galwanicznych
7. Potencjały elektrodowe. Szereg napięciowy metali
8. Cel i metody obróbki wstępnej powierzchni metalu przed nakładaniem powłoki galwanicznej
9. Korozja elektrochemiczna metali i jej zapobieganie
10. Mechanizm powstawania elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faz metal –roztwór

Literatura

1. G.W. Akimov, *Podstawy nauki o korozji i ochrona metali* PWT Katowice
2. *Poradnik galwanotechnika* – Praca zbiorowa PWT Warszawa 1961
3. A.Kozłowski, J.Tymowski, T. Żak, *Techniki wytwarzania. Powłoki ochronne*. PWN Warszawa 1978
4. M. Pourabix *Wykłady z korozji elektrochemicznej* PWN Warszawa 1978

5. *Ochrona przed korozją – praca zbiorowa* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności Warszawa 1986
6. G. Wranglen: *Podstawy korozji i ochrony metali*, Warszawa WNT 1985.
7. H. Uhlig, *Techniki wytwarzania. Powłoki ochronne*. PWN Warszawa 1978
8. *Ochrona przed korozją – praca zbiorowa – poradnik WKŁ*, Warszawa 1986.

Tabela1

Etap niklowani a	Czas niklowania od początku doświadczenia t, min	Powierz chnia próbki S,cm ²	Natężenie prądu I, A	Masa próbki		Rzeczywista masa osadzonej powłoki m ₁ , g	Teoretyczna masa osadzonego niklu m ₂ , g	Grubość powłoki d, μm	Objętość powłoki V,cm ³
				przed niklowaniem m ₁ , g	po niklowaniu m ₂ , g				
1									
2									
3									

Przy obliczeniach pominąć masę niklu naniesioną na część drutu podwieszającego próbkę.

Zamieścić uwagi dotyczące wyglądu powierzchni powłoki, po każdym etapie niklowania.

Tabela2

Etap nikiowania	Pow. próbki S, m ²	Gęstość prądu, A/dm ²	Natężenie prądu I, A	Czas nikiowania t, min	Masa próbki przed nikiowaniem m ₁ , g	Masa próbki po nikiowaniu m ₂ , g	Rzeczywista masa osadzonej powłoki m ₃ , g	Przyrost masy powłoki m, g	Grubość powłoki d, μm	Przyrost grubości powłoki d, μm/h	Szybkość osadzania powłoki V, μm/h
1		5		5							
2		10		5							
3		15		5							

Zanotować uwagi dotyczące wyglądu powierzchni powłoki, po każdym etapie nikiowania.