

Bogusław Mazurkiewicz, Urszula Lelek-Borkowska

POWŁOKI ANTYKOROZYJNE I DEKORACYJNE

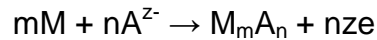
ćwiczenia laboratoryjne

Kraków 2009

<http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl>

POWŁOKI KONWERSYJNE

Powłoką konwersyjną nazywamy taką powłokę, która w odpowiednio dobranym środowisku tworzy się na powierzchni metalu według reakcji:



gdzie: M - metal reagujący ze środowiskiem, A - anion środowiska

Proces tworzenia się powłoki konwersyjnej jest sztucznie wywołanym i kierowanym procesem korozji, w wyniku którego na powierzchni metalu tworzy się warstwa (praktycznie nie rozpuszczalna w wodzie i środowisku wywołującym proces) ściśle związana z metalem o własnościach dielektryka.

Jak więc widać, powłoka konwersyjna w odróżnieniu np. od powłoki galwanicznej jest powłoką, w której skład wchodzi związki metalu, na którym została wytworzona. W rzeczywistości proces formowania się powłok jest bardziej skomplikowany niż przedstawiono równaniem i na skutek złożonych procesów elektrochemicznych i chemicznych, które mogą przebiegać jako procesy towarzyszące lub wtórne, powstająca powłoka nie jest prostą powłoką konwersyjną. Procesy wytwarzania powłok konwersyjnych można podzielić na procesy chemiczne, gdy powłoka powstaje przez zwykłe zanurzenie metalu w roztworze, oraz procesy elektrochemiczne, gdy czynnikiem kierującym procesem jest prąd elektryczny, a metal obrabiany stanowi anodę.

Powłoki konwersyjne mają bardzo szerokie zastosowanie, a stosuje się je głównie w celach ochrony przed korozją. Jednakże w skutek zbyt dużej porowatości większość z nich wymaga dodatkowego uszczelnienia. Proces może polegać na uszczelnianiu w specjalnych roztworach (powłoki tlenkowe na aluminium), wysycaniu olejami mineralnymi względnie na pokryciu powłokami lakierniczymi. W ostatnim przypadku powłoki konwersyjne zwiększają przyczepność warstw lakierowych do podłoża.

Powłoki konwersyjne albo same mają estetyczny i dekoracyjny wygląd i nie wymagają dodatkowego barwienia, albo dzięki ich własnościom adsorpcyjnym dają się barwić na różne kolory przy użyciu barwników organicznych lub nieorganicznych.

Powłoki konwersyjne można otrzymywać na wielu metalach mających szerokie zastosowanie techniczne, jak: aluminium, cynk, kadm, stal, miedź i stopy miedzi, stopy magnezu, srebro.

W niniejszym rozdziale omówimy własności i metody wytwarzania powłok tlenkowych i fosforanowych na stali oraz powłok tlenkowych na stopach aluminium. Ćwiczenie obok charakterystyki powłoki zawiera przepis otrzymywania powłoki i dalszej jej obróbki w celu poprawy własności antykorozyjnych lub dekoracyjnych.

UWAGA!

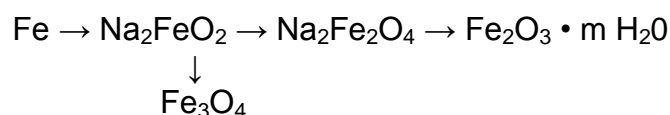
Ze względu na użycie agresywnych i stężonych odczynników chemicznych oraz wykonywanie doświadczeń przy wysokiej temperaturze prosimy o zachowanie ostrożności i stosowanie się do przepisów bezpieczeństwa.

OKSYDOWANIE STALI

Konwersyjne powłoki tlenkowe na stali są zbudowane z magnetytu (Fe_3O_4). Najlepsze własności ochronne posiadają warstewki średniej grubości około 0,6-0,8 μm . Ponieważ odporność korozyjna tych powłok nie jest zbyt wysoka pokrywa się je dodatkowo olejami lub woskami. Posiadają barwę szarą, czarną i, z tego powodu są także stosowane w celach dekoracyjnych lub innych przypadkach, gdy chodzi o czernienie stali np. w elementach przyrządów optycznych.

Chemiczne oksydowanie stali polega na przekształceniu warstewki istniejącej na powierzchni w kontakcie z atmosferą w tlenek Fe_3O_4 .

Najbardziej rozpowszechnioną metodą jest proces oksydowania w stężonych roztworach wodorotlenków z dodatkiem utleniaczy jak azotan (V) i azotan (III) sodu przy temperaturze powyżej 100 °C. Jako jeden z możliwych mechanizmów podaje się reakcję z wytworzeniem żelazianu (III) sodu.



Według innych autorów elektrochemiczny proces oksydowania jest warunkowany szybkością tworzenia związków nitrozowych $\text{Fe}(\text{NO})_n$ zdolnych do utleniania Fe^{+2} .

W technicznych procesach otrzymywania warstewek istotnymi czynnikami są: stężenie ługu, stężenie utleniaczy i temperatura kąpieli. Skład kąpieli o stężeniu: 800-900 g/l NaOH przy temperaturze 140-145 °C i stężeniu około 200-250 g/l NaNO_3 oraz 50-70 g/l NaNO_2 - zapewnia dobrą pasywację na powierzchni stali oraz w porach powłoki. Koncentrację NaOH, zatem i temperaturę wrzenia roztworu - temperaturę procesu dobiera się również w zależności do zawartości węgla w stali. Czym niższa zawartość węgla tym wyższa winna być temperatura oksydacji, nie wyższa jednak niż około 160 °C.

W procesach technologicznych przed oksydowaniem powierzchnię stali należy odtłuścić oraz usunąć produkty korozji przez trawienia w kwasie siarkowym (VI) lub solnym z dodatkiem inhibitora. Po oksydowaniu dla lepszej zwilżalności powierzchni przy pokrywaniu woskami lub olejami wyroby płucze się w roztworze mydła.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i odczynniki

1. Roztwór do oksydowania (stężenie składników jak wyżej w przykładzie).
2. Zlewki, stanowisko do ogrzewania.
3. Blacha stalowa.
4. Papier ścierny.
5. Alkohol.

Wykonanie ćwiczenia

1. Oczyszczyć papierem ściernym powierzchnie blachy w celu usunięcia produktów

korozji lub warstewki tlenkowej wytworzonej w poprzednich ćwiczeniach - powierzchnia powinna być gładka z metalicznym połyskiem. Przemyć próbkę wodą destylowaną.

2. Odtłuścić próbki przez przemycie powierzchni alkoholem.
3. Próbki umieścić ostrożnie w zlewce - tak aby metalem nie rozbić szkła, nalać ½ objętości roztworu do oksydowania i ogrzewać pod wyciągiem do wrzenia. W temperaturze wrzenia utrzymywać około 20 minut. Następnie próbki wyjąć ze zlewki, przemyć bieżącą wodą, a następnie wodą destylowaną. Roztwór zlać do naczynia „B” na zużyta kąpiel.
4. Przeprowadzić obserwację mikroskopową otrzymanej warstewki tlenkowej.

FOSFORANOWANIE

Proces fosforanowania polega na reakcji dwuwodoroortofosforanu (V) metalu. Na granicy faz metal - roztwór zachodzi zjawisko przesunięcia równowagi rozpuszczalnej soli w kierunku tworzenia trudno rozpuszczalnych jednowodoro- lub obojętnych soli. Można to przedstawić reakcjami:



W kąpeli do fosforanowania należy tak dobrać stężenie Me^{+2} , H^+ , H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} , aby dla temperatury reakcji miała zmiana stężenia jonów wodorowych prowadziła do tworzenia nierozpuszczalnych fosforanów. Proces można przeprowadzić w dwóch rodzajach kąpeli. W pierwszym przypadku stosując fosforany alkaliczne tworzy się na stali fosforan (V) żelaza, w drugim środowisku zawierającym jony metali ciężkich np. Zn powstaje głównie powłoka złożona z fosforanu (V) cynku.

Przykładowo przy stosowaniu kąpeli opartej na fosforanie cynku blacha żelazna pokrywa się mieszaniną fosforanu cynkowo-żelazowego o wzorze $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ występującego w strukturze krystalicznej. Ze względu na porowatość powłok wynoszącą do 2% fosforanowanie stosuje się na ogół jako podkład pod powłoki malarskie. Porowatość powłoki zależy także od zawartości węgla na powierzchni stali, oraz warunków trawienia wstępnego. Trawienie w kwasach mineralnych i odtłuszczenia alkaliczne są przyczyną tworzenia grubokrystalicznej bardziej porowatej powłoki o gorszych własnościach antykorozyjnych.

Typowo konwersyjna powłoka fosforanowa ma budowę amorficzną, skład jej opiera się głównie na różnych fosforanach żelazowych i zależy w znacznym stopniu od podstawowych składników kąpeli do fosforanowania. W kąpielach zawierających jednopodstawione alkaliczne fosforany osadza się powłoka o zawartości do 60 % FePO_4 , resztę stanowi tlenek żelazowy Fe_2O_3 .

Procesy technologiczne fosforanowania polegają na trawieniu w słabo alkalicznych roztworach, aktywacji powierzchni, następnie płukaniu, wytrawianiu powłoki w kąpeli fosforanów alkalicznych lub fosforanów cynku, kolejnym płukaniu i pasywacji w kwasie chromowym (VI).

Jakość powłoki ocenia się w oparciu o PN-81/H-97016 na podstawie oględzin

punktów korozji lub nalotu rdzy, próbki zanurzonej w 1 % roztworze NaCl w czasie 5 minut dla powłok cienkich lub w 3 % NaCl w czasie 15 minut dla powłok grubych.

CZĘŚĆ DOŚWADCZALNA

Materiały i odczynniki

1. Koncentrat kąpeli do fosforanowania typu Parker 2 o składzie: 600 g/l P_2O_5 , 165 g/l Zn i 0,04 g/l Cu.
2. Kąpiel do uszczelniania/pasywacji (zawiera 1 g/l chromianu (VI) potasu).
3. Roztwór chlorku sodu o stężeniu 3%.
4. Blacha stalowa.
5. Zlewki, stanowisko do ogrzewania.
6. Papier ścierny.
7. Alkohol etylowy.

Wykonanie ćwiczenia

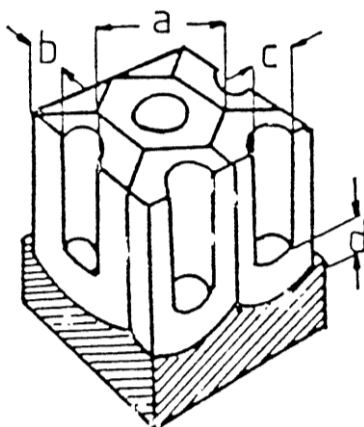
1. Oczyszczyć papierem ściernym powierzchnie blachy stalowej do uzyskania metalicznego połysku.
2. Blachę przemyć wodą i odtłuścić alkoholem.
3. Przygotować kąpiel do fosforanowania przez sporządzenie roztworu roboczego zawierającego 5% objętościowych kąpeli Parker 2.
4. Trzy próbki blachy umieścić na wieszakach i ogrzewać w kąpeli do fosforanowania przy temperaturze 80-98 °C w czasie 10-30 minut.
5. Próbki wyjąć, wypłukać starannie w wodzie i wodzie destylowanej.
6. Próbki po trawieniu 15 i 30 minut zanurzyć w kąpeli do pasywacji na okres 45 minut przy temperaturze około 95 °C.
7. Próbki przemyć wodą i wysuszyć
8. Badanie szczelności warstewki fosforanowej. Roztworem o składzie: 10 g/l sześciocyjanożelazianu (III) potasu $K_3[Fe(CN)_6]$, 15 g/l chlorku sodu NaCl, 3-5 g/l żelatyny, zwilża się bibułą filtracyjną o powierzchni dostosowanej do wielkości próbek. Zwilżoną bibułą pokrywa się próbki i utrzymuje przez 1 minutę. Po zdjęciu bibuły na powierzchni nie powinno być więcej niż 1-3 niebieskich punktów na 1 cm^2 .
9. Ocenę odporności korozyjnej wykonać na podstawie oględzin punktów korozji (rdzy) próbek zanurzonych w roztworze 3% chlorku sodu po trawieniu w czasie 15 minut.

ANODOWANIE ALUMINIUM

Glin jest metalem o dużej aktywności chemicznej i w związku z tym powinien reagować gwałtownie z tlenem i wodą - podobnie jak np. sól. W rzeczywistości pokrywa się na powietrzu warstewką tlenkową o znacznej odporności chemicznej, która zabezpiecza metal przed dalszym utlenianiem. Warstewki otrzymywane sztucznie w drodze anodowego utleniania są bardziej

odporne niż powstające naturalnie na powietrzu i zapewniają dobrą odporność korozyjną w zakresie pH 4-9.

Stwierdzono, że na początku procesu utleniania anodowego powstaje cienka, zwarta i twarda warstewka zaporowa o strukturze hydrargilitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), na której narastają sześciokątne słupy o strukturze plastra miodu (rys.1).



Rys. 1. Model powłoki tlenkowej na aluminium, a - wielkość komórki, b - grubość ścianki, c - średnica poru, d - warstewka zaporowa.

Stwierdzono ponadto, że wielkość porów (c) zależy od rodzaju stosowanej kąpieli, natomiast grubość warstwy zaporowej (d) i ścianek porów (b) od napięcia elektrody.

Zasadniczy proces anodowania poprzedzają procesy przygotowania powierzchni polegające na: obróbce mechanicznej - szlifowanie, polerowanie, głębokim trawieniu wyrobu w przypadku skorodowanej lub nierównej powierzchni, elektrochemicznym lub chemicznym polerowaniu, odtłuszczeniu, usuwaniu utworzonej na powietrzu warstewki tlenkowej, pasywowaniu. Zależnie od rodzaju powłoki i przeznaczenia wyrobu po anodowaniu przeprowadza się barwienie i uszczelnianie warstewki.

TECHNOLOGIA ANODOWANIA

W celu usunięcia produktów korozji, lub mało odpornej warstewki tlenkowej utworzonej na powietrzu przeprowadza się trawienie aluminium w roztworach wodorotlenku sodu, kwasu azotowego (V) lub kwasu ortofosforowego (V) i chromowego (VI).

Obok polerowania mechanicznego, wyroby o skomplikowanych kształtach poddaje się polerowaniu w kąpielach alkalicznych lub w kwasie ortofosforowym (V) z dodatkiem kwasu chromowego (VI) i siarkowego (VI). Zasadniczy proces anodowania przebiega w kąpielach, które ze względu na agresywność w stosunku do warstewki tlenkowej można podzielić:

1. Kąpiel o małej zdolności rozpuszczania np. kwas cytrynowy umożliwiającą otrzymanie nieporowatych cienkich powłok grubości 1-2 μm .
2. Kąpiel o średniej zdolności rozpuszczania - np. kwas siarkowy (VI) penetruje powłokę tlenkową, powiększa pory i reaguje z częścią denną warstewki. Ze wzrostem grubości warstewki reakcja ulega zahamowaniu.
3. Kąpiel o dużej zdolności rozpuszczania - powoduje szybkie rozpuszczanie, tak, że nie można otrzymać dobrej porowatej i podatnej na barwienie warstewki.

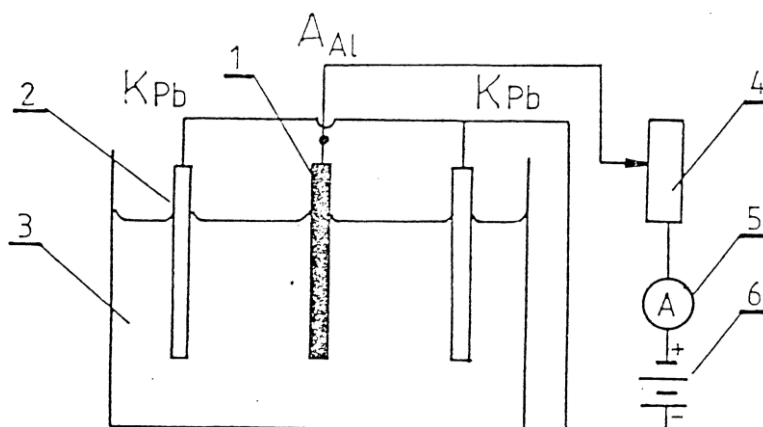
Po zakończonym anodowaniu powłoki poddaje się uszczelnianiu, które polega na wypełnieniu porów, zasklepieniu obszarów o wadliwej strukturze tlenku. W praktyce stosuje się gotowanie wyrobu w wodzie destylowanej w ciągu takiego samego czasu co anodowanie aluminium.

Dla poprawienia estetyki wyrobu można barwić warstewki anodowe aluminium. Mechanizm barwienia polega na dyfuzji barwnika do wnętrza kanalików warstewki i adsorpcji na ściankach. Niektóre barwniki jak barwniki kwasowo-chromowe mogą ponadto reagować z tlenkiem glinu. Proces prowadzi się w roztworze wodnym przy pH 4,5-6 zależnie od rodzaju barwnika, przy temperaturze około 60 °C. Podwyższenie temperatury może prowadzić do zbyt wczesnego uszczelnienia warstewki, a zatem utrudnić barwienie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i odczynniki

1. Roztwór do trawienia aluminium 20 % NaOH - roztwór (A).
2. Kąpiel do polerowania aluminium - skład roztworu: kwas ortofosforowy (V) - 50 %, bezwodnik kwasu chromowego (VI) - 10%, kwas siarkowy (VI) - 15 %, woda - 25 % - roztwór (B).
3. Roztwór do anodowania - kwas siarkowy (VI) o stężeniu 18 %.
4. Roztwór do barwienia.
5. Układ polaryzacyjny do anodowania wg schematu na rys.2.
6. Zlewki, wieszaki na próbki.



Rys. 2. Schemat układu do anodowania aluminium: 1 - aluminium, 2 - katoda (blacha ołowiana), 3 - roztwór do anodowania, 4 - opornik o zmiennym oporze, 5 - amperomierz, 6 - zasilacz prądu stałego.

Wykonanie ćwiczenia

1. Powierzchnię blachy wytrawić w roztworze (A) przy temperaturze 50-80 °C w czasie 1-2 minuty.
2. Blachę aluminiową polerować w roztworze (B) (temperatura kąpeli 60-90 °C, czas trawienia około 3 minuty). Kąpiel posiada również własności odtłuszczające.
3. W celu anodowania aluminium połączyć układ wg schematu na rys.2. i włączyć roztwór do anodowania. Sprawdzić poprawność połączeń elektrycznych. Włączyć

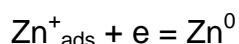
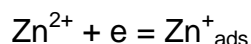
prąd. Wartość prądu dobrać tak, aby przez anodę płynął prąd o gęstości 0,8-1 A/dm². Proces anodowania prowadzi w ciągu około 30 minut przy temperaturze nieprzekraczającej 25 °C. W czasie anodowania obserwuje się wydzielanie ciepła i banieczek gazu. Wydzielanie gazu ustaje z chwilą utworzenia się warstwy anodowej i wzrostu oporu na powierzchni aluminium.

4. Po rozłączeniu układu próbki przemyć pod bieżącą wodą i następnie wodą destylowaną.
5. Barwienie wykonać w roztworze do barwienia ogrzewając próbki zawieszane w roztworze przez około 5-10 minut przy temperaturze nie wyższej niż 60 °C.
6. Próbki wyjąć z roztworu do barwienia, opłukać w wodzie. Przeprowadzić proces uszczelniania warstewki przez gotowanie w wodzie destylowanej w czasie około 30 minut.

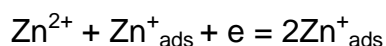
POWŁOKI NANOSZONE ELEKTROLITYCZNIE

CYNKOWANIE ELEKTROLITYCZNE

W kąpielach kwaśnych cynk osadza się bezpośrednio z jonu Zn²⁺ prawdopodobnie w dwustopniowej reakcji elektrochemicznej:



Możliwa przy tym jest reakcja heterogenicznej autokatalizy:



Do kąpeli kwaśnych pracujących przy pH około 4 zalicza się kąpiele siarczanowe, chlorkowe i fluoroboranowe otrzymywane z siarczanu, chlorku lub fluoroboranu cynku (II). Oprócz soli podstawowych kąpiele kwaśne zawierają jeszcze związki zwiększające przewodność kąpeli (chlorki, siarczany litowców), bufory (siarczan, chlorek glinu lub octan sodu) oraz substancje koloidalne wpływające na rozdrobnienie ziarna osadzanych powłok.

Kwaśne kąpiele do cynkowania pracują w zakresie pH 3,5–4,5. Zmniejszenie pH powoduje obniżenie wydajności katodowej, zwłaszcza przy małych gęstościach prądu oraz spadek zdolności krycia, szczególnie w kąpielach siarczanowych. Przy wyższym pH osadzają się natomiast powłoki grubokrystaliczne, gąbczaste i przypalone.

Obserwuje się pewną zależność zdolności krycia od wartości pH i rodzaju jonów zawartych w kąpeli. Kąpiele siarczanowe przy obniżeniu pH wykazują widoczne rozszerzanie się zakresu gęstości prądu, przy którym nie zachodzi osadzanie się powłoki. Obecność jonu amonowego i wzrost jego stężenia w kąpeli powiększa jeszcze ten obszar. Natomiast dodatek jonów Cl⁻ wyraźnie, lecz nie całkowicie, poprawia zdolność krycia również przy niższych wartościach pH.

Wartość pH kąpeli reguluje się dodatkami kwasu siarkowego. Utrzymanie stężenia cynku w roztworze nie napotyka na specjalne trudności. Anody cynkowe rozpuszczają się w kwaśniej kąpeli elektrochemicznie oraz chemicznie z równoczesnym wydzielaniem wodoru.

Słabo kwaśne kąpiele do cynkowania pracują w zakresie pH 4,5–5,6. W tym zakresie zależność katodowej wydajności prądowej od gęstości prądu jest praktycznie jednakowa i zawiera się w granicach 95-99 %.

Wgłębność kąpeli zależy w pewnym stopniu od wartości pH, wzrastając przy jej zwiększaniu. Dlatego też najdogodniej jest pracować przy pH powyżej 5. Na głębokość wpływa również stężenia soli podstawowej (chlorku potasu lub amonu) oraz zawartość nośnika połysku, które należy utrzymywać w podanych recepturą granicach.

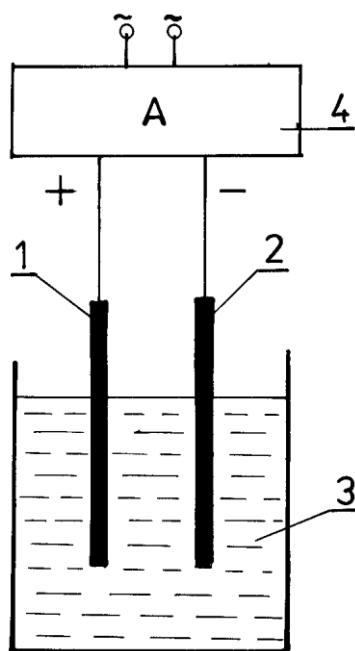
Zakresy roboczych gęstości prądu zależą od warunków hydrodynamicznych w roztworze. Bez mieszania kąpeli można stosować gęstości prądu nie większe niż $2,5 \text{ A/dm}^2$, natomiast przy jej mieszaniu wartość tę można zwiększyć nawet do 6 A/dm^2 .

Temperatura kąpeli nie może przekraczać $30 \text{ }^\circ\text{C}$, gdyż powyżej tej wartości zaczynają osadzać się powłoki gorszej jakości (zmniejszenie połysku i spadek głębokości kąpeli).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i odczynniki

1. Dwie elektrody stalowe, elektroda cynkowa.
2. Układ polaryzacyjny wg rys.2
3. Kąpiel do cynkowania o składzie: siarczan cynku (II) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 290 g/dm^3 , chlorek cynku (II) ZnCl_2 - 14 g/dm^3 , kwas ortofosforowy (V) H_3PO_4 - 12 g/dm^3 , pH = 3,5 - 4,5



Rys. 3. Schemat układu do galwanicznego cynkowania żelaza:
1 - płytka cynkowa, 2 - płytka stalowa, 3 - kąpiel do cynkowania,
4 - zasilacz regulowany prądu stałego.

Wykonanie ćwiczenia

1. Powierzchnię elektrody stalowej oczyścić do metalicznego połysku. Przemyć wodą, odtłuścić alkoholem, wysuszyć i zważyć. Zmierzyć powierzchnię elektrody stalowej (a).
2. Włączyć zasilacz prądu stałego, ustawiając wartość prądu tak, aby gęstość prądu wynosiła 1 A/dm^2 powierzchni cynkowanej elektrody. Proces elektrolizy prowadzić w temp. $25 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 10 minut.
3. Przemyć elektrody w bieżącej i destylowanej wodzie, wysuszyć oraz ponownie zważyć elektrodę stalową.
4. Powtórzyć proces dla elektrody stalowej (b) zadając gęstość prądu 3 A/dm^2 .
5. Porównać masę wydzielonego cynku oraz jakość otrzymanej powłoki cynkowej na obydwu elektrodach.
6. Obliczyć wydajność prądową procesu cynkowania ze wzoru:

$$W = (m_{\text{praktyczna}}/m_{\text{teoretyczna}}) \cdot 100\%$$

gdzie: $m_{\text{praktyczna}}$ - przyrost masy na elektrodzie stalowej

$m_{\text{teoretyczna}}$ - masa wyliczona z prawa Faradaya $m = k \cdot I \cdot t$ ($k = 1,22 \text{ [g/A}\cdot\text{h]}$)

GALWANOTECHNICZNE POWŁOKI BEZPRĄDOWE

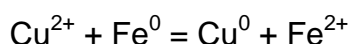
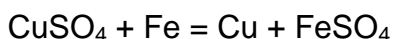
Oprócz najbardziej rozpowszechnionych metod nakładania powłok galwanicznych przy pomocy elektrolizy odpowiednio zestawionych kąpieli w ostatnich latach przebadano wiele procesów, dzięki którym można otrzymywać powłoki metalowe w roztworach wodnych bez konieczności stosowania jakiegokolwiek źródła prądu elektrycznego. W związku z metodą otrzymywania powłoki te zwane są często powłokami bezprądowymi lub powłokami nakładanymi metodą bezprądową. Oba wspomniane terminy są nieprawidłowe, ponieważ można je również odnieść np. do platerowania mechanicznego, powlekania ogniowego lub dyfuzyjnego, gdzie również prąd elektryczny nie bierze bezpośredniego udziału w tworzeniu powłoki metalowej, jak w przypadku typowych metod galwanicznych. Dlatego też, pod stosowanym dalej terminem galwaniczne powłoki bezprądowe należy rozumieć warstwy metaliczne osadzone na różnych podłożach (przewodnikach lub dielektrykach) z roztworów wodnych bez użycia zewnętrznego źródła energii elektrycznej.

Galwaniczne powłoki bezprądowe, podobnie jak zwykłe powłoki galwaniczne, otrzymywane są w reakcji redukcji jonów metali do stanu pierwiastkowego. Podczas elektrolizy kąpieli galwanicznych przepływający przez wannę prąd elektryczny stanowi strumień elektronów niezbędnych do katodowej redukcji jonów osadzanych metali. W przypadku osadzania metali bez użycia zewnętrznego źródła prądu należy także dostarczyć kationom elektronów koniecznych do redukcji przez utworzenie sprzężonej pary redoks z odpowiednim reduktorem. W zależności od rodzaju reduktora nakładanie powłok tego typu może następować w dwojaki sposób: 1) na drodze redukcji chemicznej, 2) na drodze redukcji elektrochemicznej (elektrolizy wewnętrznej) metodą kontaktową.

W pierwszym przypadku kąpiel musi się składać przynajmniej z dwóch podstawowych składników tworzących sprzężoną parę redoks. Utleniaczem jest tutaj kation osadzanego metalu, a reduktorem głównie sole kwasu podfosforowego (fosforowego I) oraz substancje organiczne takie, jak aldehyd mrówkowy, hydrazyna,

hydroksyloamina, itp. W odpowiednich warunkach pracy (temperatura, pH, obecność substancji buforujących, stabilizatorów) redukcja jonów metalu następuje samorzutnie, przy czym zredukowany metal osadza się na pokrywanym przedmiocie. Jeśli jednak zastosowany jest zbyt silny reduktor lub nie zostanie zachowana należyta czystość aparatury może nastąpić wytrącenie się metalu zawartego w kąpeli w postaci proszku lub cienkiej warstwy na ścianach wanny, w której odbywa się proces. Metodę redukcji chemicznej stosuje się głównie w praktyce do niklowania i srebrzenia. Niklowanie chemiczne używane jest do celów ochronnych, srebrzenie, najczęściej przy wyrobie lusterek. Charakterystyczną cechą tej metody jest możliwość pokrywania powłokami metalicznymi elementów o bardzo skomplikowanej powierzchni, gdzie przy pomocy zwykłej metody galwanotechnicznej nie można osiągnąć dobrych rezultatów na skutek zbyt małej wgłębności kąpeli i niemożności ustawienia elektrod i ekranów w ten sposób, aby uniknąć szkodliwego działania nierównomiernego rozkładu natężenia prądu na pokrywanej powierzchni. Ponadto metoda redukcji chemicznej można osadzać metale na różnych dielektrykach, takich jak szkło lub tworzywa sztuczne; w tym przypadku elektrolizy nie można by było przeprowadzić ze względu na izolujące działanie podłoża. Dzięki opisanym zaletom chemiczne nakładanie powłok metalowych znalazło zastosowanie w przemyśle i jest ekonomicznie uzasadnione, mimo że z reguły kąpiele te są droższe i regeneracja ich jest możliwa tylko w nielicznych przypadkach.

Osadzanie metali wg drugiego sposobu, zwanego często metodą kontaktową, polega na praktycznym wykorzystaniu szeregu napięciowego metali. Jeżeli np. do roztworu siarczanu miedziowego zanurzy się odtłuszczony i wytrawiony przedmiot żelazny, to już po bardzo krótkim czasie można zauważyć czerwoną powłokę miedzi na żelazie. Zachodzi tu następująca reakcja:

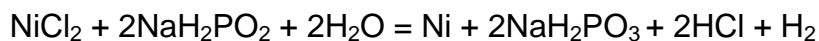


Jest to, więc także reakcja utleniania i redukcji, lecz w tym przypadku reduktorem jest nie, jak poprzednio związek chemiczny, lecz metal o niższym potencjale elektrochemicznym (żelazo), a utleniaczem są jony metalu o wyższym potencjale (miedź). Oczywiście w opisanym przypadku zjawisko zachodzi tylko dopóty, dopóki warstwa powierzchniowa żelaza styka się z roztworem soli miedzi. W miarę postępu reakcji powierzchnia styku kąpiel/pokrywany metal zmniejsza aż się do zera i wtedy opisana reakcja nie zachodzi już dalej. W związku z tym otrzymane powłoki są zazwyczaj bardzo cienkie i dalszy wzrost ich grubości w podanych warunkach jest niemożliwy. W celu uzyskania powłok grubszych niezbędne jest stosowanie pomocniczej elektrody wykonanej z bardziej aktywnego metalu (cynk, glin) połączonej z pokrywanym przedmiotem.

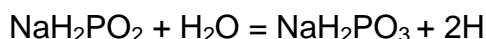
NIKLOWANIE CHEMICZNE

Proces ten opiera się na reakcji redukcji jonów niklu do wolnego niklu za pomocą podfosforynu (fosforanu I) sodu, potasu lub wapnia. Niklowanie chemiczne, ze względu na cenne własności niklu, a także z uwagi na obecność fosforu w powłoce (stop nikiel-fosfor jest bardziej odporny na korozję niż czysty nikiel) znalazło szerokie zastosowanie.

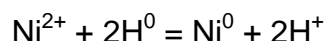
Sumaryczny przebieg omawianego procesu może być przedstawiony następującą reakcją:



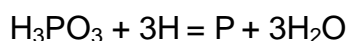
Reakcja ta nie tłumaczy mechanizmu osadzania się na powłoce fosforu, którego zawartość dochodzi nawet do 15 %. Najprawdopodobniej jony niklu są redukowane pod wpływem działania atomowego wodoru in statu nascendi. Jedną z teorii zakłada, że proces ten przebiega w dwóch etapach. Najpierw następuje katalityczne utlenianie fosforanu (I) do fosforanu (III):



W drugim etapie atomowy wodór reaguje z jonami niklu:



Jednocześnie atomowy wodór reaguje z fosforanem (III) powodując redukcję fosforu do stanu pierwiastkowego:



Badania z zastosowaniem izotopu ^{32}P wykazały, że źródłem fosforu może być zarówno fosforan (III), jak i fosforan (I), przy czym stężenia pierwszego nie wpływa na szybkość redukcji fosforu.

Składniki kąpeli używanych do chemicznego osadzania metali przy użyciu fosforanu (I) sodu można podzielić na następujące grupy:

1. Sole osadzanych metali - najczęściej chlorki lub siarczany.
2. Reduktor - najczęściej fosforan (I) sodu,
3. Substancje buforujące - dla środowiska kwaśnego stosuje się octan, mrówczan lub glikolan sodu, dla zasadowego - cytrynian sodu i sole amonowe.
4. Substancje kompleksujące - dodawane w celu utrzymania jonów metali w roztworach o pH większym od tego, przy którym zaczyna się wytrącanie zasadowych soli i wodorotlenków tych metali. Rolę dodatków kompleksujących spełniają wspomniane substancje buforujące oraz winiany i szczawiany.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Niklowanie metali

Materiały i odczynniki

1. Próbkę stalową.
2. Kąpiel o składzie: roztwór (A) - chlorek niklu (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $20\text{g}/\text{dm}^3$, roztwór (B) - fosforan (I) sodu $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $25\text{g}/\text{dm}^3$, octan sodu CH_3COONa - $10\text{g}/\text{dm}^3$, pH = 4,9–5,1.

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować kąpiel roboczą przez zmieszanie równych objętości roztworów (A) i (B). Sprawdzić pH przygotowanej kąpeli, które powinno wynosić $5 \pm 0,1$.
2. Próbkę po oczyszczeniu i odtłuszczeniu umieścić w kąpeli o temperaturze 90°C . Szybkość osadzania niklu z tej kąpeli wynosi $25 \mu\text{m}/\text{h}$ w ciągu pierwszej godziny,

a w ciągu 8 godzin 10–12 $\mu\text{m/h}$. Proces prowadzić przez 1 godz.

Niklowanie materiałów ceramicznych

Niklować należy materiały o rozwiniętej powierzchni. W tym celu szkło winno się wstępnie trawić kwasem fluorowodorowym. Wyroby ceramiczne i nieszkliwione ceramiczne np. porcelana nie wymaga tej operacji.

Materiały i odczynniki

1. Próbkki ceramiczne.
2. Kąpiel do odtłuszczania o składzie: węglan sodu Na_2CO_3 - 20 g/dm^3 , fosforan (V) sodu $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 10 g/dm^3 ,
3. Kąpiel do uczulania o składzie: SnCl_2 - 25 g/dm^3 , HCl stężony - 15 cm^3/dm^3 ,
4. Kąpiel do aktywowania o składzie: (A) PdCl_2 - 0,1 g/dm^3 , HCl stężony - 5 cm^3/dm^3 , (B) azotan (V) srebra AgNO_3 - 2 g/dm^3 , 20 % wodorotlenek amonu 10 - 100 cm^3/dm^3
5. Kąpiel do niklowania o składzie stosowanym do niklowania metali.

Wykonanie ćwiczenia

1. Próbkki odtłuścić w temperaturze 50-60 $^\circ\text{C}$ w czasie 5-10 min, przepłukać wodą.
2. Przeprowadzić uczulanie w temperaturze pokojowej w czasie 1-2 min., ponownie przepłukać.
3. Nanieść na próbkki pędzelkiem roztwór do aktywowania (A) lub (B). Po 2 min. przepłukać wyrób wodą.
4. Przeprowadzić niklowanie w sposób analogiczny, jak dla metali.

SREBRZENIE

SREBRZENIE PRZEZ WYMIANĘ

Srebrzenie na drodze reakcji wymiany jest stosowane do bardzo cienkiego pokrywania wyrobów miedzianych i mosiężnych. Bywa stosowane w elektrotechnice oraz do dekoracyjnego srebrzenia wyrobów nienarażonych na ścieranie.

SREBRZENIE PRZEZ REDUKCJĘ CHEMICZNA

Srebrzenie przez redukcję chemiczną stosuje się do wyrobu luster oraz pokrywania tworzyw sztucznych i innych nieprzewodników. Otrzymana tą metoda powłoka jest cienka i wrażliwa na czynniki mechaniczne i chemiczne. Dlatego przed srebrzeniem powierzchnię pokrywa się często dodatkową powłoką z miedzi (nałożoną chemicznie lub galwanicznie). W przypadku srebrzenia dekoracyjnego warstwę srebra zabezpiecza się lakierem transparentnym bezbarwnym lub barwnym, zależnie od żądanego efektu. Przy galwanicznym srebrzeniu tworzyw sztucznych

powłoka srebra otrzymanego w wyniku redukcji chemicznej służy jako warstwa przewodząca prąd i umożliwia dalsze nakładanie powłok metalowych metoda galwaniczną.

Srebro osadza się na drodze redukcji z roztworów zawierających substancje redukujące, w cząsteczce których występuje grupa aldehydowa -CHO (aldehyd mrówkowy – formalina, aldozy – cukry zawierające grupę aldehydową, np. glukoza) z roztworów alkalicznych, gdzie osadzany metal znajduje się w postaci związku kompleksowego z amoniakiem. Wskutek bardzo małej trwałości kąpeli roboczych przygotowuje się osobno stężony roztwór soli srebra i roztwór reduktora, które rozcieńcza i miesza się przed samym srebrzeniem.

Sam proces srebrzenia zachodzi wg reakcji Tollensa:



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

SREBRZENIE NIEMETALI

Przedmiot niemetalowy, który ma być srebrzony powinien być uprzednio oczyszczony, uczulony i opłukany w wodzie destylowanej. W czasie procesu srebrzenia należy kołysać naczyniem z pokrywanym przedmiotem powodując krążenie kąpeli.

SREBRZENIE METALI

Wyroby ze stali i stopów żelaza przed srebrzeniem należy uprzednio pomiedziować, natomiast wyroby z miedzi i jej stopów mogą być bezpośrednio pokrywane warstwą srebra.

Materiały i odczynniki

1. Próbki niemetaliczne, próbki metalowe (mosiężne)
2. Kąpiel o składzie: roztwór (A) – 20 g azotanu srebra $AgNO_3$ rozpuścić w 100 cm^3 wody destylowanej dodając kroplami 25 % roztworu amoniaku tak, aby początkowo wytrącający się osad rozpuścił się całkowicie. Następnie roztwór uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm^3 ; roztwór (B) $52,5\text{ cm}^3$ 40% roztworu aldehydu mrówkowego (formaldehydu - formaliny – HCHO) dopełnić wodą do objętości 1 dm^3 .

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować kąpiel roboczą przez zmieszanie równych objętości roztworów (A) i (B).
2. Próbki po oczyszczeniu, uczuleniu i aktywowaniu opłukać i umieścić w kąpeli
3. W toku procesu srebrzenia trwającego kilka minut należy cały czas kołysać naczyniem z kąpielą.
4. Posrebrzone przedmioty wyjąć z kąpeli, opłukać wodą destylowaną oraz wodociągową i wysuszyć.
5. Obserwować warstwę srebra na powierzchni.

MIEDZIOWANIE

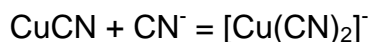
Przeszkodą w szerokim zastosowaniu miedzi do wytwarzania powłok na stali było to, że miedź w roztworach kwaśnych redukowała się na powierzchni stali bez udziału prądu, a warstwy otrzymywane następnie na drodze elektrolitycznej były źle przyczepne i porowate. Stan ten uległ zmianie z chwilą opracowania metod nakładania powłok miedzianych z roztworów alkalicznych, w których miedź, znajdująca się najczęściej w anionie kompleksowym nie wydzielala się na stali bez działania prądu elektrycznego.

Następnymi etapami rozwoju miedziowania było opracowanie metod nakładania błyszczących powłok bezpośrednio z kąpeli alkalicznych, przede wszystkim cyjankowych.

Opracowano również kąpiele kwaśne, które umożliwiają otrzymywanie powłok miedzianych z lustrzanym połyskiem na szeroką skalę przemysłową.

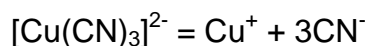
KAPIELE CYJANKOWE

Podstawowymi składnikami wszystkich typów kąpeli cyjankowych jest cyjanek miedzi (I) i cyjanek potasu. Oba te składniki tworzą trwały kompleks, z którego podczas elektrolizy osadza się na katodzie miedź metaliczna. Reakcja tworzenia kompleksu zachodzi następująco:



Nadmiar cyjanku ponad obliczoną stechiometrycznie ilość niezbędną dla utworzenia tego kompleksu określa się jako „wolny” cyjanek.

Powłoka miedziana powstaje w wyniku katodowej redukcji jonów miedzi (I) w procesie elektrolizy. Jony te tworzą się w roztworze w wyniku wtórnej dysocjacji kompleksowego anionu:

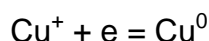
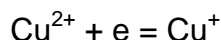


KAPIELE SIARCZANOWE

Kąpiele siarczanowe odznaczają się prostym składem i dużą trwałością oraz stosunkowo niską ceną. Wykazują jednak mniejszą wgłębność. Powłoki miedziane z kąpeli kwaśnych nie mogą być nakładane bezpośrednio na stal.

Kąpiele siarczanowe do nakładania powłok matowych. W skład tych kąpeli wchodzi CuSO_4 i H_2SO_4 . W kąpielach tych miedź występuje w postaci kationu na drugim stopniu utlenienia. Stosowane stężenia miedzi wahają się najczęściej w granicach $200 \div 250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{dm}^3$, a stężenia kwasu - $30 - 75 \text{ g/dm}^3$. Kąpiele siarczanowe pracują w temp. $20 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ przy gęstościach prądu $0,5 - 10 \text{ A/dm}^2$. Przy zastosowaniu większych gęstości prądu stosuje się większe stężenia składników, przy czym niezbędne jest mieszanie kąpeli.

Reakcję katodową elektrolitycznego wydzielenia miedzi z roztworów siarczanowych można wyrazić równaniem:



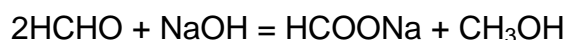
przy czym reakcja pierwsza, jako powolniejsza określa szybkość procesu.

Wprowadzenie kwasu siarkowego do roztworu do miedziowania:

- zwiększa przewodnictwo kąpieli,
- cofa hydrolizę siarczanu miedzi (II) (w słabo kwaśnych roztworach CuSO_4 hydrolizuje z utworzeniem Cu_2O , który osadzając się na katodzie powoduje kruchość i porowatość powłoki),
- sprzyja tworzeniu się powłok bardziej drobnokrystalicznych,
- przesunęła górną granicę stosowanych gęstości prądu w stronę wyższych wartości,
- zapobiega nadmiernej polaryzacji anod.

MIEDZIOWANIE CHEMICZNE

Miedź jest metalem o wyższym potencjale elektrochemicznym, niż żelazowce i chrom, więc w celu zredukowania jonów miedzi należy stosować znacznie łagodniejsze reduktory niż fosforan (I) sodu. Dlatego też w skład kąpieli do miedziowania chemicznego wchodzi takie reduktory, jak aldehyd mrówkowy, cukier, hydrazyna, fenylohydrazyna, hydroksyloamina oraz siarczany i chlorowodorki wymienionych amin. Mimo to większość kąpieli jest trwała tylko przez stosunkowo krótki czas (kilka godzin). Dotyczy to zwłaszcza zestawów zawierających aldehyd mrówkowy oraz kąpieli stosowanych w środowisku zasadowym. W procesie miedziowania, oprócz głównej reakcji redukcji jonów miedzi zachodzi ubocznie reakcja Canizzaro:



wskutek której zmniejsza się stężenie reduktora w kąpieli. Ponadto, ze względu na niepełną redukcję jonów miedzi (II) do metalu, powstaje tlenek miedzi (I), co powoduje konieczność ciągłego filtrowania roztworu roboczego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

MIEDZIOWANIE PRZEZ REDUKCJĘ CHEMICZNA

Materiały i odczynniki

1. Pręt lub blacha stalowa.
2. Kąpiel o składzie: (A) siarczan miedzi (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 27,5 g/dm³, winian sodowo-potasowy $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 80 g/dm³, wodorotlenek sodu NaOH - 10 g/dm³, węglan ołowiu (II) PbCO_3 - 80 g/dm³; (B) o składzie: 40 % aldehyd mrówkowy - 85 g/dm³.

Wykonanie ćwiczenia

1. Próbki stalowe wyczyścić, odtłuścić, osuszyć i zważyć próbkę stalową.
2. Sporządzić kąpiel roboczą przez zmieszanie równych objętości roztworów (A) i (B), a następnie podgrzać do 90 °C.
3. Miedziowanie prowadzić na trzech próbkach w czasie 1, 2, 3 minuty. Zapisać obserwacje wyglądu i własności powłoki miedzianej.

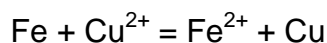
MIEDZIOWANIE PRZEZ REDUKCJĘ ELEKTROCHEMICZNA

Materiały i odczynniki

1. Blaszki stalowe (3 szt.).
2. Roztwór do trawienia - 18% HCl.
3. Stężony HNO₃
4. Roztwór do miedziowania: siarczan miedzi (II) CuSO₄·5H₂O - 50g/dm³.

Wykonanie ćwiczenia

1. Blazkę (a) oczyścić papierem ściernym do uzyskania metalicznego połysku.
2. Blaszki (b) i (c) wytrawić w stęż. HNO₃.
3. Blazkę (c) dodatkowo aktywować w roztworze HCl do momentu wydzielania banieczek wodoru.
4. Wszystkie blazki przemyć bieżącą wodą, następnie alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.
5. Próbki zanurzyć w zlewce wypełnionej do połowy roztworem do miedziowania.
6. Próbki wyciągać kolejno po (a) 1 min, (b) - 3 min, (c) - 5 min., przemyć wodą, alkoholem, wysuszyć i zważyć. Porównać jakość osadzonej warstwy miedzi.
7. Obliczyć ilość wydzielonej miedzi z przyrostu masy próbki. W obliczeniach należy uwzględnić fakt, że podczas wydzielania 1 mola miedzi (tj. 64 g Cu) rozpuszcza się (utlenia) 1 mol żelaza (tj. 56 g Fe) zgodnie z reakcją:



Przyrost masy próbki o 8 g ($\Delta m = 64 \text{ g} - 56 \text{ g}$) odpowiada zatem wydzieleniu się na próbce 64 g miedzi.

GALWANICZNE POKRYWANIE TWORZYW SZTUCZNYCH

Problem pokrywania galwanicznego tworzyw sztucznych rozwiązano dopiero w latach pięćdziesiątych XX wieku, kiedy pojawiły się pierwsze kąpiele umożliwiające na skalę przemysłową otrzymywanie powłok niektórych metali (np. miedzianych i niklowych) z połyskiem bez potrzeby ich polerowania. Rozwiązano też problem przyczepności powłoki do powierzchni tworzywa sztucznego. Wiąże się to z wprowadzeniem na rynek tworzywa ABS - kopolimeru akrylonitrylu, butadienu i styrenu. Każdy ze składników użytych do syntezy tego polimeru przekazywał nowemu tworzywu część swoich charakterystycznych cech: akrylonitryl - odporność chemiczną i cieplną, butadien - udarność, styren - sztywność i twardość. Okazało się,

że powłoki galwaniczne można osadzać także na wyroby z polipropylenu, przy czym przyczepność powłok jest 2-3 razy gorsza niż w przypadku ABS.

Tworzywa sztuczne pokrywane galwanicznie znalazły zastosowanie w przemyśle samochodowym (korpusy lamp, zewnętrzne elementy ozdobne), okrętowym (elementy wewnętrzne kabin, klamki), sanitarnym (armatura wodna, baterie łazienkowe, spusty umywalni, wieszaki, itp.), radiowym (pokręta, elementy ozdobne), meblowym (okucia meblowe), drobnym (wózki dziecięce, zabawki), chemicznym i innych.

Powłoki galwaniczne wykazują lepszą przyczepność do ABS niż np. polistyrenu, poliamidu, polimetakrylanu ze względu na szczególną strukturę ABS oraz jego skład chemiczny. W tworzywie tym w masie kopolimeru znajduje się pewna ilość niezwiązanego polibutadienu w postaci fazy rozproszonej, tj. w postaci drobnych, o kształcie kulistym, cząstek o wymiarach nieprzekraczających 1 μm . Polibutadien rozłożony jest względnie równomiernie w masie tworzywa. Jak wiadomo jest on znacznie mniej odporny chemicznie od pozostałych komponentów tworzywa. Dotyczy to między innymi odporności na czynniki utleniające. Pod wpływem bardzo silnych środków utleniających w środowisku kwaśnym znajdujące się na powierzchni i tuż pod nią cząsteczki butadienu ulegają wytrawieniu, wskutek czego na powierzchni powstają mikrojamki o średnicy wylotu z reguły mniejszej od średnicy samej jamki. Jeżeli na tak wytrawionej powierzchni osadzi się metal, to nie można go będzie wyrwać z jamki bez uszkodzenia tworzywa. W ten sposób uzyskuje się mechaniczne zakotwiczenie powłoki metalicznej w tworzywie.

W przypadku polipropylenu istnieje tylko jeden składnik, ale dwie fazy: izotaktyczna - pseudokrystaliczna i ataktyczna - bezpostaciowa. Faza bezpostaciowa jest mniej odporna na czynniki trawiące, wobec czego trawienie przebiega w pierwszym rzędzie na granicy pseudokrystalitów, wskutek czego w polipropylenie powstają mikropęknięcia rozgałęzione w głąb, w których zakotwicza się powłoka metalowa.

PRZEBIEG PROCESU TECHNOLOGICZNEGO

Operacje technologiczne stosowane są w celu:

1. Rozwinięcia powierzchni tworzywa w taki sposób, aby uzyskać dobre zaczepienie się metalu z tworzywem,
2. Nadanie przewodności elektrycznej powierzchni tworzywa. Jest to osiągane przez nałożenie powłoki metalu w wyniku redukcji chemicznej lub katalitycznej.
3. Galwanicznego pokrycia metalem wyrobu z tworzywa sztucznego.

Kąpiele trawiące do tworzyw sztucznych ABS otrzymywane są ze związków chromu sześciowartościowego, jak bezwodnik chromowy, dwuchromiany i chromiany sodu lub potasu oraz z kwasu siarkowego.

Pierwszy z tych składników wykazuje silne własności utleniające, drugi jako czynnik zakwaszający wzmaga utleniające działanie pierwszego czynnika i rozpuszcza znaczną część produktów utleniania.

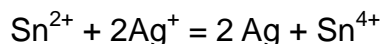
Oprócz wymienionych składników kąpiel do trawienia może zawierać jeszcze zwiłzaczce i moderatory.

Po wytrawieniu wyroby płucze się raz lub dwa razy w płuczce odzyskowej i zanurza w kąpeli redukującej w celu przeprowadzenia pozostałych resztek Cr(VI) do Cr(III). Jest to konieczne, ponieważ przeniesione śladowe ilości Cr(VI) w następnych kąpielach mających charakter redukujący mogą wywierać szkodliwy wpływ na ich

pracę. Kąpiel redukująca jest to 5-7 % roztwór kwasu solnego, siarczanu (IV), wodorosiarczanu (IV) lub pirosiarczynu sodu.

Po redukcji wyroby płucze się dokładnie i zanurza w kąpeli uczulającej o składzie: chlorek cyny (II) SnCl_2 - 10 g/dm³, kwas solny - 40÷50 cm³/dm³ w temperaturze otoczenia na czas 1-3 min.

Aktywowanie ma na celu osadzenie drobnych ilości metalu szlachetnego na powierzchni wyrobu w miejscu poprzednio zaadsorbowanych jonów cyny (II). Tak wydzielony metal szlachetny jest katalizatorem dla późniejszego chemicznego pokrywania tworzywa. Kąpeli aktywującymi są roztwory soli srebra. Podczas aktywacji zachodzą reakcje:



Kąpiel aktywująca składa się z: azotanu srebra AgNO_3 - 2 g/dm³, roztwór wodorotlenku amonu 25 % - 10–100 cm³/dm³. Kąpiel stosuje się w temperaturze otoczenia, czas zanurzenia wynosi 1–3 min.

Dokładnie wypłukane przedmioty przenosi się do kąpeli do chemicznego miedziowania lub niklowania. Grubość osadzanych w nich powłok wynosi 0,1-0,3 μm.

Gruntowanie ma na celu pogrubienie bardzo cienkiej powłoki miedzianej, aby nie uległa spaleniowi przy stosowaniu normalnych gęstości prądu. Chemiczną powłokę miedziana pogrubia się w kąpeli o składzie: siarczan miedzi (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 150 g/dm³, kwas siarkowy H_2SO_4 - 30 cm³/dm³, w temperaturze otoczenia, przy gęstości prądu 0,3 - 1,0 A/dm², w czasie 10-15 min.

Powłokę osadzoną chemicznie można również pogrubiać niklem w kąpeli typu Watta: siarczan nikiel (II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 150 g/dm³, chlorek nikiel (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 30 g/dm³, siarczan sodu Na_2SO_4 - 30 g/dm³, kwas borowy H_3BO_3 - 30 g/dm³, w temperaturze 20-35 °C, przy gęstości prądu 0,3 - 1,0 A/dm², w czasie 10-15 min.

Po procesie gruntowania wyroby dotrawia się w kwasie siarkowym (VI) o stężeniu 6-8 % i, po ponownym płukaniu, pokrywa powłoką galwaniczną.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie tworzywa

Materiały i odczynniki

A. materiały: kawałki tworzywa ABS lub polipropylenu.

B. odczynniki:

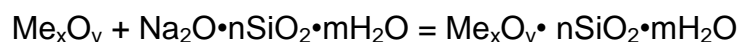
1. Kąpiel do trawienia tworzyw ABS o składzie: bezwodnik chromowy, CrO_3 - 350 g/dm³, kwas siarkowy stężony H_2SO_4 - 450 cm³/dm³.
2. Kąpiel redukująca: 5-7 % HCl.
3. Kąpiel uczulająca o składzie: chlorek cyny (II) SnCl_2 10 g/dm³, stęż. HCl 40-50 cm³/dm³.
4. Kąpiel aktywująca: (A) azotan (V) srebra AgNO_3 2g/dm³, 25 % wodorotlenek amonu NH_4OH 10-100 cm³/dm³, (B) chlorek palladu (II) PdCl_2 0,2 g/dm³, stęż. HCl - 10 cm³/dm³.

Wykonanie ćwiczenia

1. Kawałki tworzywa zanurzyć w kąpeli do trawienia (nr 1) w temp. 60-70 °C na czas 8-15 min.
2. Wytrawione tworzywo wypłukać i zanurzyć w kąpeli redukującej (nr 2). Wypłukać ponownie.
3. Próbki zanurzyć w kąpeli uczulającej (nr 3) w temperaturze otoczenia na 1-3 min.
4. Po wypłukaniu zanurzyć w kąpeli aktywującej (nr 4A lub 4B) na 1-3 min w temp. otoczenia i ponownie opłukać.
5. Miedziowanie lub niklowanie wstępne przeprowadzić w kąpeli opisanej w punkcie miedziowanie i niklowanie chemiczne.
6. Gruntowanie przeprowadzić:
w kąpeli do miedziowania o składzie: siarczan miedzi (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150 g/dm^3 , stęż. kwas siarkowy H_2SO_4 - 30 g/dm^3 . Proces prowadzić w temperaturze otoczenia w czasie 10-15 min, zadając gęstość prądu 0,3 - 1,0 A/dm^2 . Próbki przepłukać wodą. Zapisać obserwacje jakości warstwy miedzi.
lub
w kąpeli do niklowania o składzie siarczan niklu (II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 150 g/dm^3 , chlorek niklu (II) NiCl_2 - 30 g/dm^3 , siarczan (VI) sodu Na_2SO_4 - 30 g/dm^3 , kwas borny H_3BO_3 - 30 g/dm^3 . Proces prowadzić w temperaturze otoczenia w czasie 10-15 min. zadając gęstość prądu 0,3-1,0 A/dm^2 . Próbki przepłukać wodą. Zapisać obserwacje jakości warstwy niklu.
7. Nanoszenie powłok galwanicznych. Po wypłukaniu i dotrawieniu w roztworze kwasu siarkowego (VI) o stęż. 6-8 % grube powłoki metaliczne nanosi się metodą galwaniczną.

POWŁOKI KRZEMIANOWE

Powłoki krzemianowe są powłokami konwersyjnymi trzymowanymi w wyniku reakcji krzemianu alkalicznego – najczęściej sodu, z metalami o dość wysokiej aktywności chemicznej, jak Al i Mg. Ogólnie przebieg reakcji możemy napisać:



Stopy tych metali odporność korozyjną zawdzięczają tworzącym się samorzutnie lub w wyniku procesu technologicznego warstewkom tlenkowym, których odporność chemiczna decyduje o odporności metalu. Warstewki krzemianowe mogą być w tym przypadku bardziej odporne na działanie np. ośrodków kwaśnych, a także być bardziej odporne na ścieranie.

Proces polega na pokryciu metalu przez zanurzenie lub malowanie roztworem sodowego szkła wodnego o wzorze ogólnym $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, wstępnym wysuszeniu i wygrzewaniu przy temperaturze ok. 200-240 °C. Otrzymana w wyniku reakcji powłoka może być pogrubiona lub uszczelniona przez powtórzenie procesu. Przed zanurzeniem metalu w kąpeli próbkę należy odłuszczyć lub trawić chemicznie (stopy glinu w NaOH, magnezu w roztworze kwasu chromowego).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i odczynniki

1. Próbki metali (stop Al. i/lub stop Mg).
2. Szkło wodne $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ – roztwór.
3. Roztwór 20 % NaOH.
4. Roztwór kwasu chromowego.
5. Roztwór 10% kwasu chlorowodorowego (HCl).
6. Alkohol etylowy.

Wykonanie ćwiczenia

Oczyszczone próbki metali (mechanicznie lub chemicznie) odtłuścić w alkoholu. Następnie próbki powlekać przy użyciu pędzla roztworem szkła wodnego i suszyć w strumieniu ciepłego powietrza (np. suszarką). Tak przygotowane próbki umieścić w suszarce lub piecu laboratoryjnym i wygrzewać przez 15 min. przy temperaturze 200-240 °C. Po wyjęciu próbki przemyć wodą i ponownie wysuszyć. Sprawdzić optycznie otrzymaną powłokę pod lupą. Sprawdzić odporność chemiczną powłoki przez trawienie w kwasie solnym. Należy obserwować czas pojawienia się banieczek wodoru na próbkach z powłoką i bez powłoki. Poprzez obserwacje po trawieniu określić szczelność powłoki.