

Bezproude a elektrochemické pokovení

J.Kubíček
FSI Brno 2018

CHEMICKY (BEZPROUDOVĚ) NANESENÉ POVLAKY

- ▶ Pokovování bez použití elektrického proudu, prováděné tzv, chemickým způsobem, je velmi výhodné vzhledem k menší nákladnosti v porovnání s elektrolytickým pokovováním (nejsou zapotřebí zdroje stejnosměrného proudu, měřící přístroje regulační zařízení atd.). Pracovní postupy při chemickém pokovování jsou dosti jednoduché, vrstva se vytvoří v krátké době, ovšem není možné vytvořit tlusté vrstvy jako při elektrolytické metodě. Chemicky lze pokovovat i součásti nekovové, z plastů, skla, keramiky, kůže, dřeva apod.

CHEMICKY (BEZPROUDOVĚ) NANESENÉ POVLAKY

- ▶ Vylučování kovů bez vnějšího zdroje proudu. Proud vzniká vlivem rozdílných elektrochemických potenciálů roztoku solí vylučovaného kovu a pokovovaného materiálu.
- ▶ Vylučování ušlechtilejšího kovu na méně ušlechtilém:
- ▶ a) Výměna iontů mezi kovovým předmětem a roztokem solí (Cu na Fe, Ag na mosazi) velmi tenké.
- ▶ b) Vyredukování kovu z roztoku (Ni fosforanovými ionty) silnější vrstvy.
- ▶
- ▶ Jednoduchý proces, vysoká hloubková účinnost, malé tloušťky.

BEZPROUDÉ NIKLOVÁNÍ

- ▶ Niklovací lázeň NI-1 výrobce, firmy Elchemco. Lázeň NI-1 je koncentrát, sloužící pro přípravu 1000 ml niklovací lázně. Provozní hustota – ředí se destilovanou vodou v poměru 1:4. Vzhledem k tomu, že lázeň je stabilní, doporučuji naředění celého objemu – koncentrát při pokojové teplotě obsahuje cca 1/5 objemu směsi nerozpuštěného fosforečnanu a mléčnanu nikelnatého, proto je dávkování a odměřování menších objemů problematické. Lázeň pracuje při teplotách 95–98° C a neutrálním až mírně kyselém pH. Zatížitelnost lázně činí cca 1 dm² na 1000 ml lázně, vydatnost je udávána 50 dm², rychlost vylučování 10 um/hod.

- ▶ Vyloučený povrch není tvořen čistým niklem, ale slitinou Ni-P, přičemž obsah fosforu je značně závislý na kyselosti lázně, s rostoucí kyselostí roste i obsah fosforu. Takto vzniklá slitina není bez předchozí aktivace silně kyselými činidly pájitelná ani svařovatelná v důsledku možnosti migrace fosforu do sváru. Pozitivní je naopak velmi nízká pórovitost chemického niklu a jeho velmi vysoká přilnavost spojená v výborném kopírováním tvaru povrchu základního kovu včetně slepých otvorů závitů apod.

NIKLOVÁNÍ

- ▶ **Niklovací lázeň**

- ▶ Niklové povlaky se vyloučí na oceli, mědi nebo mosazi ponořením do roztoku

- ▶ 1000 ml vody

- ▶ 60 g chloridu nikelnatého krystalického

- ▶ 70 g síranu nikelnatého krystalického

- ▶ 10 g fosforanu sodného

- ▶ 30 g citranu sodného

- ▶ Hodnota pH lázně má být 5. Pracovní teplota lázně je 95 stupňů Celsia. Očištěné a odmaštěné součástky se pokoví podle požadované tloušťky vyloučené vrstvy za 3 až 5 hodin.

- ▶ **Niklovací lázeň**

- ▶ 1000 ml vody

- ▶ 40 g chloridu nikelnatého krystalického

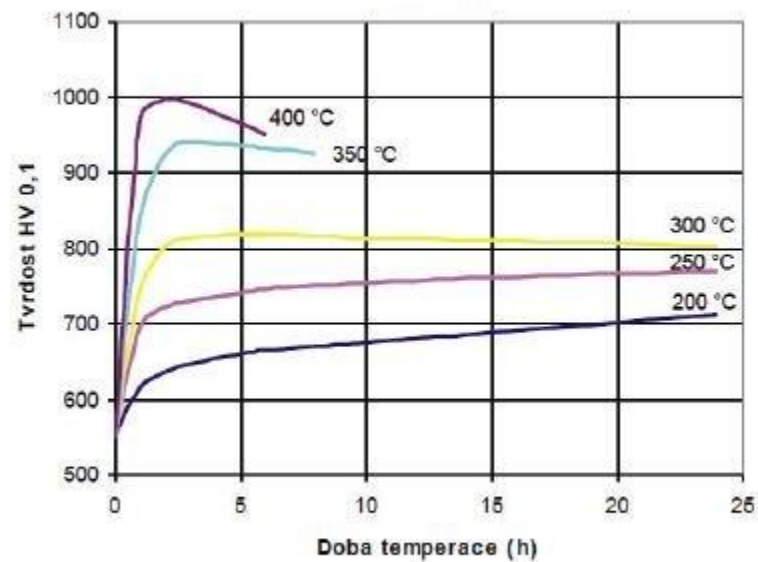
- ▶ 10 g fosforanu sodného

- ▶ 10 g chloridu amonného

- ▶ Hodnota pH lázně je 8 až 9 (upraví se přidáním malého množství amoniaku). S lázní se pracuje při teplotě 90 stupňů Celsia. Předměty se nechají ponořené 1 až 3 hodiny. Součásti s nanesenou vrstvou niklu se omyjí ve vodě a vysuší. Lze je také opatrně přešetřit.



Vliv teploty na tvrdost povlaku
(podle ISO 4516)

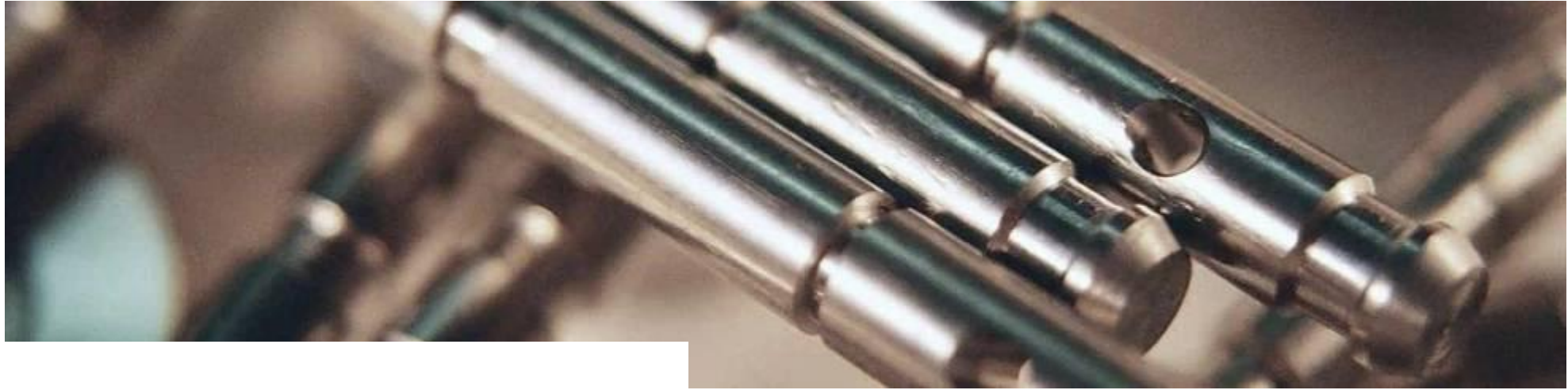


Možné zvýšení tvrdosti Ni/P povlaku je patrné z grafu

Vlastnosti Ni,P povlaků

Fyzikální a mechanické vlastnosti Ni/P povlaků

Vlastnost Ni/P povlaku	Obsah fosforu (%)		
	1 - 4	7 - 9	10 - 12
hustota (g/cm ³)	8,5	8,1	7,9
el. odpor (μΩ.cm)	25	55	100
koef. tepelné roztažnosti(μm/m/K)	13	13	11
pevnost v tahu (N/mm ²)	200	850	825
tvrdost (HV)	675	575	525
pájitelnost	velmi dobrá	dobrá	střední
korozní odolnost (h) (test podle ČSN EN ISO 9227 NSS)	24	200	1000



MĚDĚNÍ

▶ **Mědicí lázeň 1**

- ▶ Měď se vylučuje chemickým způsobem dosti snadno a na železe, oceli nebo slitinách lze získat vyhovující povlak. Použije se roztok
- ▶ 1000 ml vody
- ▶ 8 až 50 g síranu měďnatého
- ▶ 8 až 50 g kyseliny sírové koncentrované
- ▶ Pokovení se provede po dobrém očištění a odmaštění pouhým ponořením do uvedené lázně na dobu několik sekund. Poměděné součásti se vyjmou, opláchnou se vodou a osuší.

▶ **Mědicí lázeň 2**

▶ Roztok A

- ▶ 115 g kyselého vinanu draselného
- ▶ 143 g uhličitanu sodného krystalického
- ▶ 500 ml vody

▶ Roztok B

- ▶ 63 g síranu měďnatého
- ▶ 500 ml vody
- ▶ Po rozpuštění se oba roztoky (A a B) smísí.

CHROMOVÁNÍ

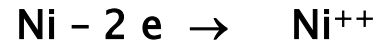
- ▶ **Chromovací lázeň**
 - ▶ Součásti z oceli, mědi a mosazi se chemicky chromují v lázni, která se získá rozpuštěním
 - ▶ 1000 ml vody
 - ▶ 1 g chloridu chromitého
 - ▶ 14 g fluoridu chromitého
 - ▶ 7 g fosforanu sodného
 - ▶ 7 g citranu sodného
 - ▶ 10 ml kyseliny octové ledové koncentrované
 - ▶ 10 ml 20% hydroxidu sodného
 - ▶ Pracovní teplota lázně je asi 80 stupňů Celsia. Očištěné a odmaštěné součásti se pokovují 3 až 8 hodin. Při chemickém chromování ocelových předmětů se doporučuje předem je chemicky pomědit.
-
- ▶ **Použití:** potravinářský, chemický průmysl, energetika, dutiny a členité součásti, úprava pro pájení součástí z nerezavějící oceli.

Elektrochemické pochody

- ▶ Rozpouštěním anorganické soli ve vodě (NaCl, CuSO₄) nastává její elektrolytická disociace. Záporné ionty nesou přebytečné elektrony (Cl⁻, SO₄²⁻), kladně nabitě ionty mají elektronů nedostatek (Na⁺, Cu²⁺). Zavedeme-li do roztoku disociované látky pomocí elektrod stejnosměrný proud z vnějšího zdroje, vylučují se záporně nabitě ionty na kladné elektrodě (Cl, SO₄) a kladně nabitě ionty (Na, Cu) na záporné elektrodě.
- ▶ Při vylučování záporně nabitých aniontů dochází na elektrodě k jejich oxidaci tj. zvyšování kladného mocenství (odevzdávání elektronů). Tato elektroda se označuje jako **anoda**. Naopak kladně nabitě kationty se vylučují na záporné elektrodě, kdenastává jejich redukce (přejímání elektronů). Tato elektroda se označuje jako **katoda**.

▶ Elektrolyt tvoří roztok soli vylučovaného kovu a vodící sůl pro zvýšení elektrické vodivosti.

▶ Na anodě probíhá jí reakce:



▶ Na katodě:



▶ Pro pochod galvanického pokovení platí Faradayovy zákony.

$$M = A_e \cdot I \cdot t \quad (\text{g})$$

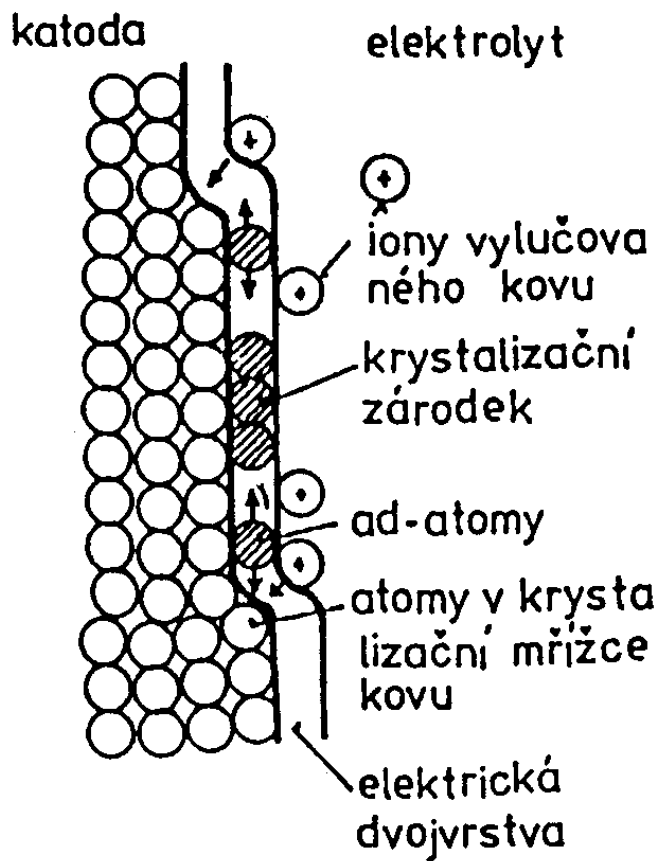
▶ Množství vyloučeného kovu M je přímo úměrné elektrochemickému ekvivalentu A_e , proudu I a času t .

▶ **Pracovní parametry** : proudová hustota – A/dm^2 , teplota – $^\circ\text{C}$, čas – min, pH lázně, hustota lázně – Be , vylučovací rychlost – $\mu\text{m}/\text{min}$ při dané proudové hustotě.

▶ Lázně: – kyselé (obsah solí kovu)

▶ – alkalické (obsah alkalických lázní s kyanidy)

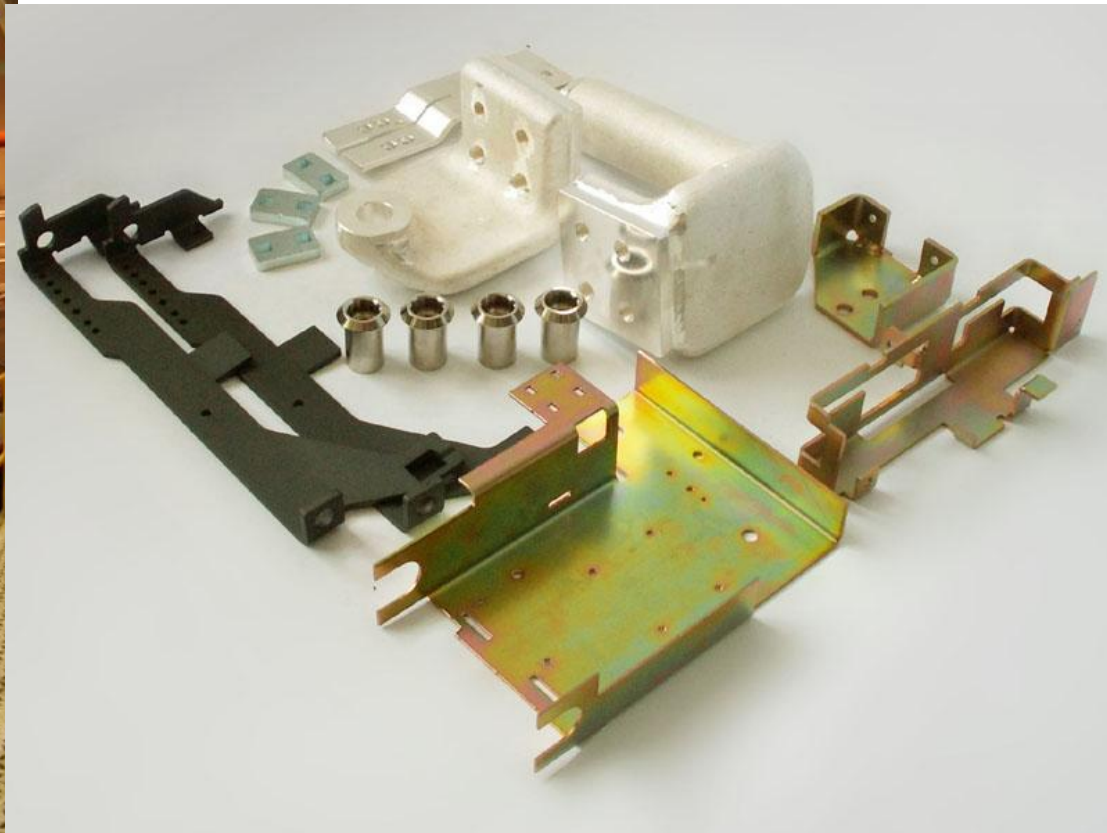
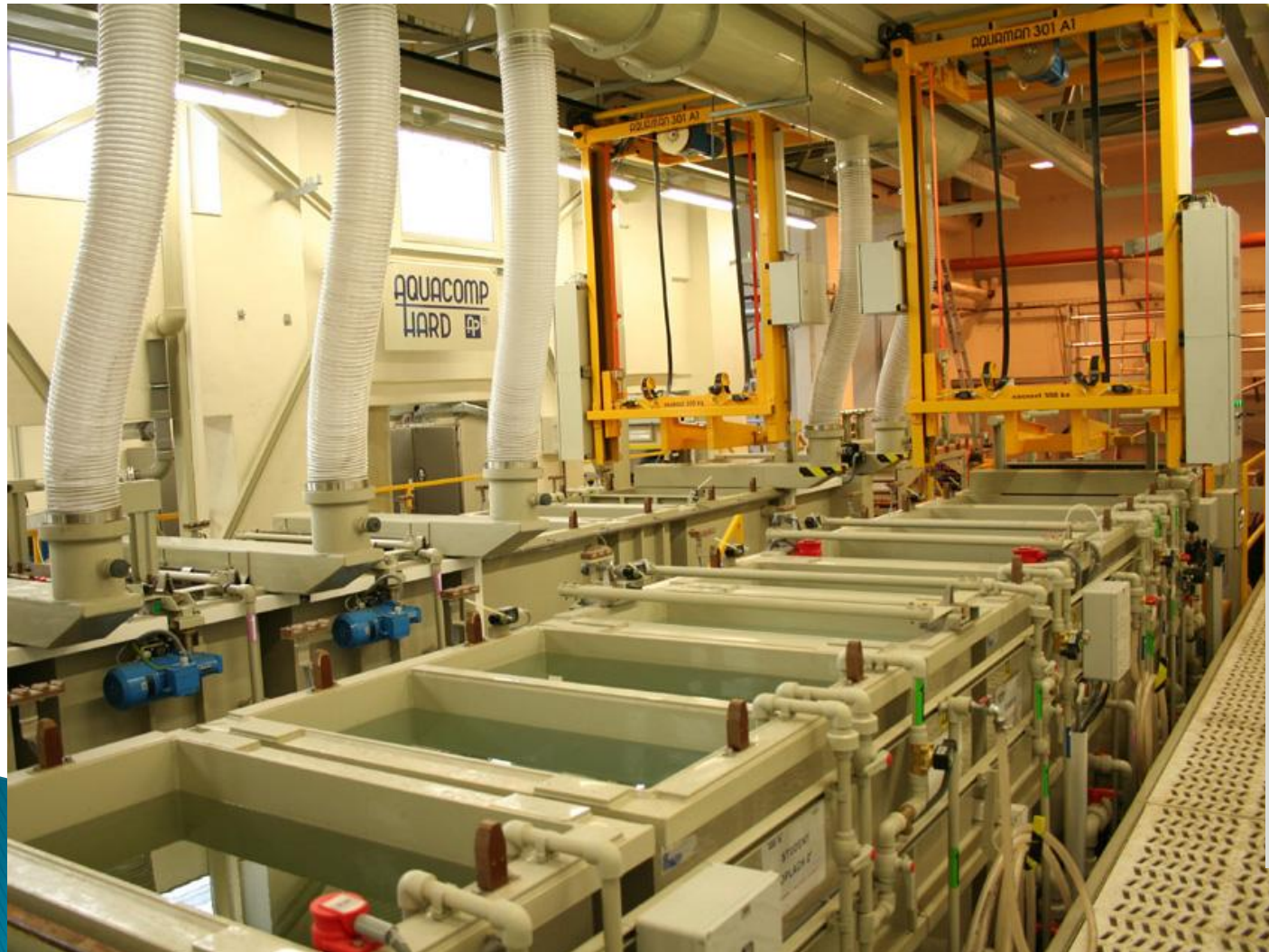
▶ Obě prošly vývojem – kyselé dříve méně kvalitní dnes na úrovni alkalických
– odstranění kyanidů z alkalických.



- transportní reakce kationtů vylučovaného kovu k povrchu katody cestou difúze a migrace
- přestup iontů fázovým rozhraním elektrolyt–elektroda spojeným s desolvatací a reakce s elektrony za vzniku vylučovaného kovu
- difúze adsorbovaných atomů k místům, kde se zabudují do krystalické mřížky (vznik krystalizačních zárodků)
- růst krystalitů vylučovaného kovu

*Schéma
elektrokrystalizace*

- ▶ Zařízení – plastové, keramické, ocelové vany s pryžovou výstelkou, vyhřívané nebo ne, míchání pohybem katodové tyče nebo provzdušňováním vzduchem. Závěsy měděné nebo ocelové s naneseným plastovým povrchem. Titanové se nemusí chránit, protože mají vysokou odolnost proti korozi.





Galvanické mědění

- ▶ Samostatné mědění se používá málo, ale je velmi používáno pro mezivrstvy pro cínování, zlacení, stříbření, niklování, chromování nebo dekorace. Čistě měděné povlaky bez další ochranné vrstvy se nepoužívají ani jako antikorozi ochrana, ani pro ozdobné účely, pouze některé plochy ocelových součástí se chrání tímto pokovením před cementací.
- ▶ Měděné povlaky se naopak velmi rozšířily v galvanoplastice (výroba tiskařských forem, válců, v gramofonovém průmyslu a i při výrobě lisovacích nástrojů), kde se používají stejné typy mědicích lázní jako při pouhém pokovování. Nutno ošetřit proti korozi oxidací. Používají se kyanidové nebo kyselé lázně. Kyanidové vylučují měď i na méně vhodných materiálech, ale jsou nebezpečné. Nositelem kovů je kyanid měďný. Proudová hustota 0,5 až 1,5 A/dm², teplota kolem 50⁰ C.
- ▶ Kyselé lázně jsou používány na kovy nejsou jedovaté a mají vyšší proudovou hustotu 2 až 6 A/dm², teplota 25⁰ C. Proudový výtěžek u kyselých až 100%, u kyanidových 75 %.

- ▶ **Mědicí lázeň pro matné povlaky**
- ▶ 160 až 230 g/l síranu měďnatého
- ▶ 60 až 78 g/l kyseliny sírové koncentrované
- ▶ S lázní se pracuje při normální teplotě, doporučuje se míchání elektrolytu. Hustota proudu je 2 až 6 A/dm².
- ▶
- ▶ **Mědicí lázeň pro lesklé povrchy**
- ▶ 200 g/l síranu měďnatého
- ▶ 50 g/l kyseliny sírové koncentrované
- ▶ 0,04 g/l thiomočoviny
- ▶ 0,8 g/l melasy(nebo se obsah thiomočoviny zvýší na 0,4 g/l)
- ▶ Pracovní teplota lázně je maximálně 20 stupňů Celsia, míchání není nutné. Hustota proudu je maximálně 7 A/dm².
- ▶
- ▶ **Rychlomědicí lázeň**
- ▶ 250 g/l síranu měďnatého
- ▶ 20 g/l kyseliny sírové koncentrované
- ▶ 2 g/l oxidu chromitého
- ▶ Pracovní teplota lázně je 18 až 25 stupňů Celsia, doporučuje se míchání. Hustota proudu je 5 A/dm².
- ▶
- ▶ Mosazení – využití pro drobné předměty, pro ocel, pryž. Nositelem kovu v lázni je kyanid měďnosodný a kyanid zinkosodný. Proudová hustota 0,5 až 3,0 A/dm². Teplota 20 až 30⁰ a výtěžek až 75 %.
- ▶

GALVANICKÉ NIKLOVÁNÍ.

- ▶ Bez mezivrstvy zvyšuje odolnost proti opotřebení a s mezivrstvou mědi jsou to dekorativní a ochranné povlaky.
- ▶ Niklové povlaky se používají v průmyslu jako nejčastější pokovování všech významnějších základních materiálů (měď, mosaz, ocel, zinek, litina), a to buď jako antikoroziní ochrana, nebo pro ozdobné účely. Povlaky vyloučené z běžných niklovacích lázní jsou matné až pololesklé. V nedávné době byl vyvinut nový typ lázní pro tzv. *lesklé niklování*, takže niklové povlaky vzniklé v takových lázních není třeba upravovat dodatečným leštěním jako povrchy matné a pololesklé.
- ▶ Velice často jako mezivrstva u chromování – triplexní povlak Cu 5 μm – Ni 15 až 20 μm – Cr 1 až 2 μm .
- ▶ Samotné síranové lázně (Wattsovy) se nepoužívají. Většinou se jedná o takové lázně, jejichž hlavní složkou je síran nikelnatý NiSO_4 (sůl kovu) s přísadou alespoň minimálního množství chloridu nikelnatého NiCl_2 (vodící sůl). Tyto síranové niklovací lázně pracují s proudovou hustotou 2 až 6 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ při zvýšené teplotě 50 až 70 $^{\circ}\text{C}$. Z těchto elektrolytů lze vylučovat povlaky jemnozrnné, matné s malým vnitřním pnutím. S přidávkem různých přísad je možno vyloučit i povlaky pololesklé a lesklé. Další
- ▶ výhodou těchto lázní je jejich jednoduchost i snadná údržba, jsou méně korozivní než lázně chloridové a také levnější.

- ▶ Speciální lázně Ni – SEAL – s přídavkem nevodivých součástí umožňují mikroporézní vyloučení následné chromové vrstvy.
- ▶ Saténové niklování – vylučování nekovových částic větších rozměrů. Podíl keramiky je 15 %, můžeme vyučovat lesklé nebo matné povlaky. Intenzivní míchání.
- ▶ Černé niklování – pro optický průmysl. Přísada Zn, S, sirník zinečnatý.
- ▶ Disperzní niklové povlaky – pro zvýšení odolnosti proti opotřebení, kde se usazuje povlak s karbidy diamantového prachu nebo skla. Disperzní povlaky – Ni + SiC + P , Ni + TiC, Ni + diamant (odolnost proti opotřebení).
- ▶ Karbidy Si, Ti, W, množství 20 až 50 g/l a velikost 2 až 16 um. Intenzivní míchání.

▶ **Černě niklující lázeň**

- ▶ 65 g/l síranu nikelnatého
- ▶ 39 g/l síranu nikelnato-amonného
- ▶ 33 g/l síranu zinečnatého
- ▶ 14 g/l rhodaninu sodného
- ▶ Pracovní teplota lázně je 25 až 30 stupňů Celsia, hustota proudu je 0,05 až 0,15 A/dm², hodnota pH je 5,8 až 6,1.

▶ **Leskle niklující lázeň**

- ▶ 240 g/l síranu nikelnatého
- ▶ 30 g/l chloridu nikelnatého
- ▶ 45 g/l mravenčanu nikelnatého
- ▶ 2,50 g/l formaldehydu
- ▶ 0,75 g/l síranu amonného
- ▶ 30 g/l kyseliny borité
- ▶ 4,5 g/l síranu kobaltnatého
- ▶ Pracovní teplota lázně je 60 až 70 stupňů Celsia, hustota proudu je 0,7 až 10 A/dm², hodnota pH je 3,7.

▶ **Niklovací lázeň s hloubkovou účinností(pro složité součásti)**

- ▶ 170 g/l síranu nikelnatého
- ▶ 120 g/l síranu sodného
- ▶ 20 g/l chloridu sodného
- ▶ 20 g/l kyseliny borité
- ▶ Pracovní teplota lázně je 30 až 40 stupňů Celsia, hustota proudu je 1,5 až 2,5 A/dm², hodnota pH je 5,3.



Galvanické chromování

- ▶ – dekorativní funkce, ochrana proti korozi, tvrdost a otěruvzdornost. Elektrolytické nanášení chromu je jedním z nejdůležitějších a nejrozšířenějších druhů pokovování. Vyloučené chromové povlaky mají vyjímečné chemické a fyzikální vlastnosti. Především je to velká odolnost proti korozi, a to za normální i zvýšené teploty, dále značná tvrdost s malým součinitelem tření, odolnost proti mechanickému opotřebení a odrazivost světla.
Chromové povlaky se používají na niklové, měděné, mosazné nebo zinkové podklady jako antikorozi ochranná vrstva, při ozdobném pokovování apod. Speciálními tvrdými povlaky se zlepšuje odolnost proti opotřebení různých ocelových a litinových součástí, popřípadě se zvětšují i rozměry (např. dílců, jejichž parametry jsou vlivem opotřebení již mimo tolerance) na požadované hodnoty, takže se mohou opět použít.
- ▶ Anoda není rozpustná a vyloučený Cr je dodáván formou aniontů z elektrolytu tvořeného kyselinou chromovou. Nositelem kovu je tedy oxid chromitý, který se uvolňuje z kyseliny chromité. Musí být vhodně zvolen poměr přísady 3 a 6 mocného chrómu. Anoda je slitina olova s 6 % Sb. Plocha katody je dvojnásobná než anody. Přísady fluoru a fluorokřemičitany.

▶ **Dvě skupiny:**

- ▶ **Dekorativní chromování**, většinou v triplexu Cu – Ni – Cr.

Ozdobné chromování – vodovodní baterie, kuchyňské a koupelnové doplňky, motocykly, auta atd.

- ▶ tvrdé chromování, bez mezivrstev přímo na ocel, tl. od 2 μm do 1 mm.

- ▶ **Tvrdé chromování** – použití proti opotřebení a korozi (válce spalovacích motorů, hydraulické válce na stavebních strojích). Chromuje se na míru přesný rozměr nebo na broušení s přídavkem. Tvrdé chromování – funkční plochy odolné proti opotřebení (hřídele, vačky, lisovací formy), renovace součástí. Vyloučené povlaky chromu mají vysokou tvrdost 800 až 1200 HV. Povlaky vylučované mohou být až několik mm silné, schopné dalšího opracování.

Používá se lázně s nižším obsahem oxidu chromového (250 až 350 g.l⁻¹), většinou na bázi fluoridů a fluorokřemičitanů, zaručujících možnost použití vyšších proudových hustot (25 až 75 A.dm⁻²) a tím

- ▶ vyšší rychlosti vylučování povlaku. Tvrdé chromování se provádí bez mezipovlaku.

- ▶ **Mikrotrhlinkové chromování** – dvě vrstvy chrómu. Nejprve se na niklový povlak vyloučí beztrhlinkový chromový povlak a na něj normální chromový povlak. Silná vnitřní pnutí ve dvojité vrstvě působí vznik mikrotrhlinkové struktury.

- ▶ **Mikroporézní chromování**. Jednotlivé póry jsou tvořeny zabudovanými nevodivými částicemi obsaženými v povlaku nikl-seal. Optimální ochrany vůči korozi se dosahuje nanesením povlaku chromu o tloušťce 0,25 mm na nikl-seal, který obsahuje na 1 cm² až 20 000 mikročástek.

- ▶ **Černého chromování**

- ▶ Chromový povlak se vyznačuje hlubokým černým odstínem. Základní lázeň je tvořena kyselinou

- ▶ chromovou s přísadou solí organických kyselin (kyselina octová) a s dalšími organickými látkami.

- ▶ Pro podkladové vrstvy lze použít všech běžných systémů povlaků. Vzhled, lesk a struktura povlaku je závislá na pracovních podmínkách.

▶ **Chromovací lázeň pro matné povlaky**

- ▶ 400 g/l oxidu chromového
- ▶ 58 g/l hydroxidu sodného
- ▶ 7,5 g/l sloučeniny chromité(síran chromitý, síran chromito–draselný, chroman chromitý apod.)
- ▶ 0,75 g/l kyseliny sírové
- ▶ Pracovní teplota lázně je 20 až 30 stupňů Celsia, hustota proudu je 25 až 50 A/dm², poměr plochy anody k ploše katody je 2:1. Vyloučené matné povlaky je možné velmi dobře leštit.

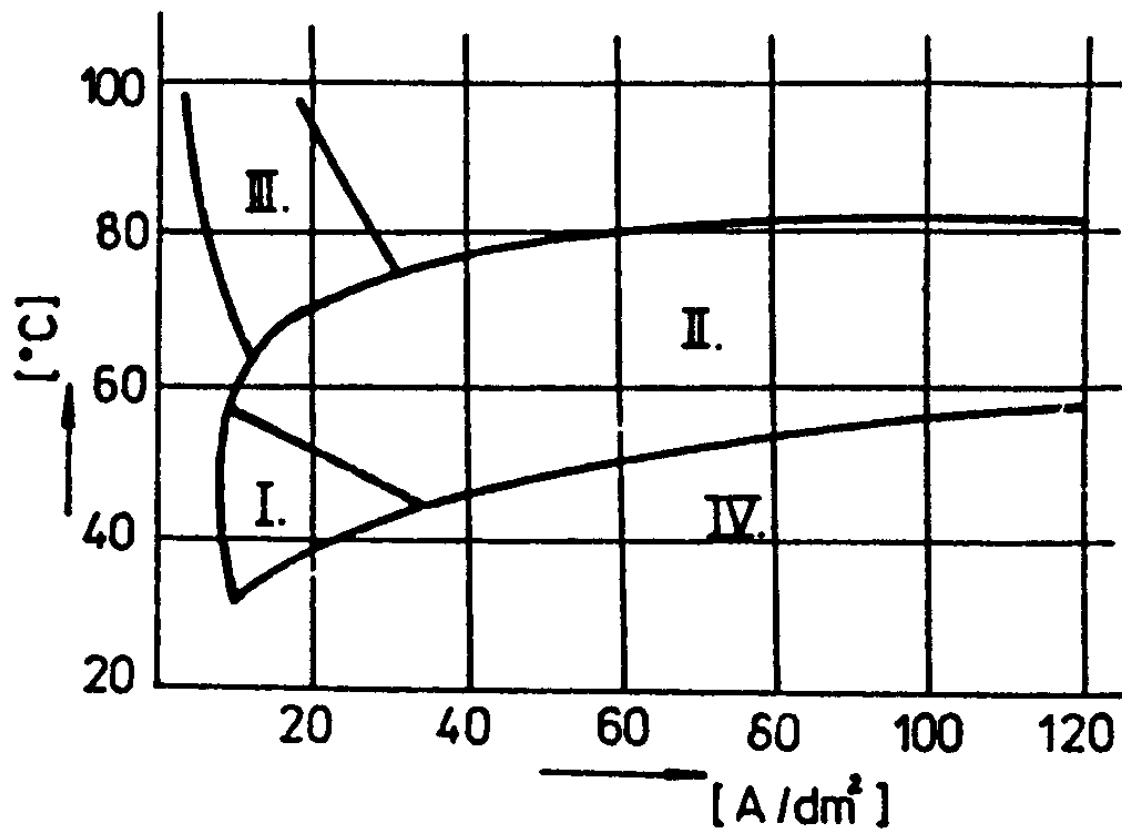
▶ **Chromovací lázeň pro tvrdé povlaky**

- ▶ 250 g/l oxidu chromového
- ▶ 10 g/l kyseliny sírové koncentrované
- ▶ Pracovní teplota lázně je 25 až 65 stupňů Celsia, hustota proudu je 20 až 100 A/dm².

▶ **Chromovací lázeň pro dekorativní povlaky**

- ▶ 385 g/l oxidu chromového
- ▶ 10 g/l kyseliny šťavelové
- ▶ 4 g/l kyseliny sírové
- ▶ Pracovní teplota lázně je 35 až 45 stupňů Celsia, hustota proudu(po dobu 30 s až 1 min) je 30 až 60 A/dm² a později se zmenší na 10 až 20 A/dm².

CHROMOVÁNÍ



Chromování
- černé,
- lesklé
- lesklé + zlacení

Diagram oblastí různých druhů chromových povlaků

*I- lesklé,
II- tvrdé,
III- křehké nevhodné,
IV- mléčné*

▶ Tvrdé chromování



Dekorativní chromování



Zinkování.

- ▶ Elektrolytickým vylučováním zinkového povlaku, zejména na ocelových součástkách, se využívá anodického ochranného účinku zinku. Kromě toho se zinek pokrývá povlakem oxidu a uhličitanu zinečnatého, který zpomaluje další korozi nebo ji zabraňuje. Životnost zinkového povlaku lze ještě výrazně zvýšit chromátováním nebo fosfátováním. Zinkové povlaky jsou vylučovány bez mezivrstev. S rozvojem bezkvanidového, zvláště kyselého, zinkování v posledních letech se čím dále tím více používá této technologie i k dekorativnímu pokovení jako náhrada tradičního niklování ev. chromování ve spotřebním průmyslu, v průmyslu nábytkářském, automobilovém aj.
- ▶ V praxi se používá několik základních typů elektrolytů, z kterých lze vyloučit matné i lesklé zinkové povlaky.

- ▶ Nejmodernějšími typy zinkovacích lázní jsou **slabě kyselé lázně**. Lázně se vyznačují vysokou rychlostí vylučování, tažností povlaku i dobrou hloubkovou účinností. Vysoký proudový výtěžek dovoluje pokovovat pružiny i zboží ze šedé a temperované litiny bez nebezpečí navodíkování.
- ▶ Většinou jsou založeny na bázi síranochloridových nebo pouze chloridových elektrolytů ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ev. ZnCl_2). Vodivost lázně se zvyšuje přidávkem síranu hlinitého u síranových lázní, přidávkem chloridů (AlCl_3 , NH_4Cl ev. NaF) u chloridových elektrolytů.
- ▶ Jako leskutvorné přísady se používají různé organické látky (u síranových lázní např. glukóza, dextrin, želatina ap.), rozpouštědla a smáčedla. V nejnovějších typech se používají nepěňivá smáčedla, což umožňuje pracovat s lázněmi míchanými vzduchem.

