

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Elektroosadzanie.
Osadzanie bezprądowe.

Szereg elektrochemiczny
(standardowe potencjały półogniw vs SHE)

Li^+/Li	-3,045 V	AgCl/Ag	+0,222 V
Ca^{2+}/Ca	-2,864 V	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}$	+0,268 V
Na^+/Na	-2,711 V	Cu^{2+}/Cu	+0,338 V
Mg^{2+}/Mg	-2,370 V	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	+0,536 V
Al^{3+}/Al	-1,700 V	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+0,558 V
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,932 V	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,771 V
Zn^{2+}/Zn	-0,763 V	Ag^+/Ag	+0,799 V
Cr^{3+}/Cr	-0,744 V	Pt^{2+}/Pt	+0,963 V
Fe^{2+}/Fe	-0,441 V	Cl_2/Cl^-	+1,358 V
Ni^{2+}/Ni	-0,234 V	Au^{3+}/Au	+1,498 V
Pb^{2+}/Pb	-0,126 V	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1,531 V
H^+/H_2	0,000 V	F_2/F^-	+2,866 V

2

Powłoki metaliczne - zastosowania

Tworzenie powłok metalicznych na różnego rodzaju materiałach może mieć różnorakie zastosowanie:

- Ochrona przeciwkorozyjna – pokrycie danego materiału szczelną warstwą metalu, który praktycznie nie ulega korozji;
- Większa wytrzymałość na ścieranie i gładkość powierzchni – przykładowo w przypadku cylindrów w silnikach;
- Wzmacnianie powierzchni, wygładzanie (zmniejszanie porowatości powierzchni);

Powłoki metaliczne - zastosowania

- Duży połysk powierzchni – szczególnie potrzebny np. w przypadku reflektorów w pojazdach;
- Dekoracyjne - gdy dany materiał (np. polimer) ma wyglądać na element metalowy lub wyglądać na inny metal (np. złocenie);
- Wprowadzanie warstwy katalitycznej (wspierającej reakcje na powierzchni) lub odpornej chemicznie;
- ...I wiele innych np. zwiększenie twardości powłok.

4

Elektroosadzanie

- Szczególnym przypadkiem elektrolizy jest **elektroosadzanie**. Polega ono na prowadzeniu elektrolizy z elektrodą, na której może osadzać się (i w ogóle utworzyć zarodek) wydzielana substancja (zwykle metal).
- Jest to jedna z lepszych i prostszych metod pokrywania jednego metalu innym (czasem niemetalem lub związkiem metalu).
- Ilość osadzanej substancji liczy się tak samo jak w typowej elektrolizie.

5

Elektroosadzanie

- Produkuje się w ten sposób gwoździe (cynkowane), monety (niklowanie, miedziowanie), dachówki (cynkowanie), pokrywa się obudowy komputerów (aluminium), karoserie samochodów, statków, wagonów, itd.
- Pokrywa się także przedmioty dekoracyjne – biżuterie, zastawy, zderzaki, felgi (chromowanie) itd.

6

Co można pokryć metalem?

Zwykle dokonuje się podziału materiałów pod względem podłoża na jakim prowadzi się osadzanie. Dzielimy je na:

- Metale i ich stopy;
- Monokryształy pierwiastków, bądź związków chemicznych (np. Si, SiO₂, GaAs);
- Ceramikę i szkło;
- Polimery i tworzywa sztuczne;
- Materiały pochodzenia biologicznego.

7

Problemy w wyborze materiału

Przy wyborze materiału do pokrywania trzeba zwrócić uwagę na następujące kwestie:

- Wielkość i kształt wyrobu – definiuje jaka jest potrzebna technologia do produkcji elementu;
- Sposób nanoszenia warstw – gdy poprzez elektroosadzanie, wówczas podłoże musi dobrze przewodzić prąd elektryczny; możliwe jest też zastosowanie tzw. osadzania bezprądowego.

8

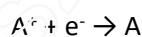
Problemy w wyborze materiału c.d.

- Reaktywność powierzchni i powłoki - czy nie będą wspólnie tworzyły mikroogniw galwanicznych, co powoduje korozję materiału;
- Dopasowanie strukturalne powierzchni i podłoża - czy warstwa będzie dobrze przylegać do podłoża;
- Jakim temperaturom i ich zmianom (ew. innym warunkom) poddawany ma być produkt końcowy.

9

Proces elektroosadzania

Polega na przebiegu reakcji elektrodowej:



Element przewodzący prąd elektryczny, który ma być pokryty warstwą, jest zanurzany w tzw. kąpieli galwanicznej (elektrolit) zawierającej jony metalu A, z którego ma zostać utworzona warstwa.

Element metalizowany musi być podłączony jako katoda (co wynika z równania).

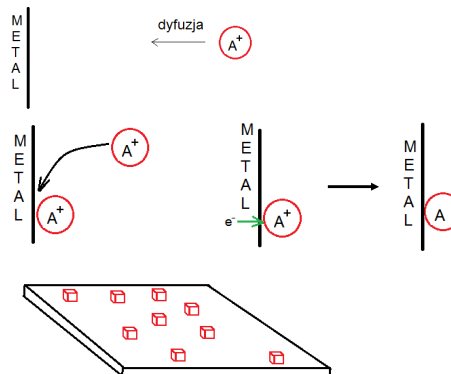
10

Proces elektroosadzania - etapy

1. Transport jonu do podłoża (dyfuzja);
2. Adsorpcja na powierzchni elementu;
3. Przyjęcie elektronu przez zaadsorbowany jon;
4. Zarodkowanie;
5. Wzrost zarodków (struktura wyspowa);
6. Zrastanie zarodków (tworzenie szczelnej warstwy);
7. Wzrost grubości warstwy.

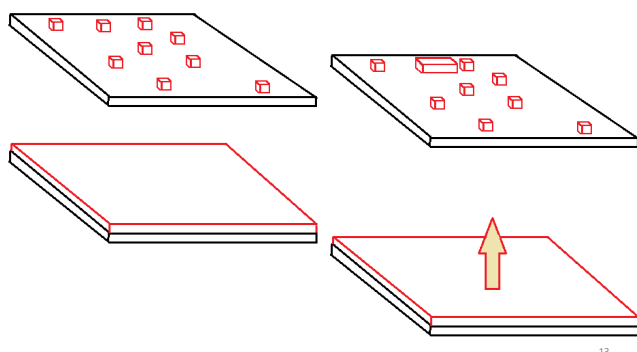
11

Proces elektroosadzania - etapy



12

Proces elektroosadzania - etapy



13

Szereg elektrochemiczny

(standardowe potencjały półogniw vs SHE)

Li ⁺ /Li	-3,045 V	AgCl/Ag	+0,222 V
Ca ²⁺ /Ca	-2,864 V	Hg ₂ Cl ₂ /2Hg	+0,268 V
Na ⁺ /Na	-2,711 V	Cu ²⁺ /Cu	+0,338 V
Mg ²⁺ /Mg	-2,370 V	I ₂ /2I ⁻	+0,536 V
Al ³⁺ /Al	-1,700 V	MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻	+0,558 V
SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	-0,932 V	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,771 V
Zn ²⁺ /Zn	-0,763 V	Ag ⁺ /Ag	+0,799 V
Cr ³⁺ /Cr	-0,744 V	Pt ²⁺ /Pt	+0,963 V
Fe ²⁺ /Fe	-0,441 V	Cl ₂ /Cl ⁻	+1,358 V
Ni ²⁺ /Ni	-0,234 V	Au ³⁺ /Au	+1,498 V
Pb ²⁺ /Pb	-0,126 V	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+1,531 V
H ⁺ /H ₂	0,000 V	F ₂ /F ⁻	+2,866 V

14

Problemy z elektroosadzaniem

Głównym problemem w elektroosadzaniu jest dobranie właściwych warunków osadzania m.in.:

- Gęstości prądu i czasu osadzania (zmiana grubości warstwy znacząco wpływa na zmianę jej właściwości);

$$m = M \cdot I \cdot t / (F \cdot z)$$
- Skład kąpieli galwanicznej - wprowadzenie odpowiednich dodatków np. regulujących pH (zastosowanie buforów), czy pozwalających na zwiększenie gładkości powierzchni (zwykle dodatki organiczne, np. cytryniany);

15

Problemy z elektroosadzaniem

- Problemy z wydzielaniem wodoru – tworzenie warstw chropowatych o małej jednorodności;
- Powstawanie źle przylegających warstw do podłoża w przypadku złego przygotowania/oczyszczenia powierzchni;
- Powstawanie dendrytów na krawędziach lub źle przygotowanych powierzchniach;
- Stabilizacja przeciw hydrolizie;
- Utrzymywanie wysokiej przewodności elektrolitu;
- Kompleksowanie jonów metalu osadzanego.

16

Sposoby prowadzenia elektroosadzania

Osadzanie stałoprądowe – gdy wartość wymuszonego prądu jest stała w czasie – wtedy często dochodzi do zarodkowania pęcherzyków gazu i otrzymania chropowatych powierzchni (lub wzrostu dendrytów);

Możliwe jest również osadzanie metodą impulsową – prąd przepływa krótkimi impulsami o określonej gęstości prądu; zbyt krótki impuls uniemożliwia (lub znacznie hamuje) powstawanie zarodków gazu – dzięki temu można uzyskać gładkie powierzchnie.

17

Przygotowanie powierzchni pod elektroosadzanie

Ważne jest by powierzchnia, która będzie pokrywana metalem, była odpowiednio przygotowana (oczyszczona) – wtedy powłoka ma lepszą przyczepność. Stosuje się następujące procesy:

- czyszczenie mechaniczne np. z produktów korozji (zdzieranie wierzchniej warstwy);
- odtłuszczanie (emulsyjne, chemiczne);
- różnego rodzaju polerowanie (zapobiega powstawaniu dendrytów);
- trawienie – w celu usunięcia produktów korozji.

18

Osadzanie bezprądowe – czyli jak położyć różę?

Wielokrotnie potrzebne jest osadzenie powłoki metalicznej na materiałach, które nie przewodzą prądu (dielektryki).

Do takich materiałów należy większość elementów z tworzyw sztucznych, ceramiki, czy materiałów np. pochodzenia roślinnego.

19

Osadzanie bezprądowe

Osadzanie bezprądowe przebiega w bardzo podobny sposób co zwykłe elektroosadzanie, jednak po oczyszczeniu powierzchni dodatkowo wymagane jest przygotowanie powierzchni przez nałożenie warstwy przewodzącej, umożliwiającej w dalszej części procesu wzrost warstwy metalicznej. Istnieje kilka metod na uzyskanie warstwy przewodzącej.

20

Metoda bezpośredniej metalizacji

Z użyciem podwarstw palladowych: Jedną z metod uzyskania warstwy przewodzącej jest zanurzenie w koloidalnym roztworze palladu, gdzie cząsteczki palladu są zamknięte w stabilizatorach (polimery lub związki cyny). Następnie koloid adsorbuje się na powierzchni (odpowiednio przygotowanej wcześniej) i po utworzeniu się ziaren katalizatora stabilizator jest odmywany.

21

Metoda bezpośredniej metalizacji

Z użyciem podwarstw polimerowych: Osadza się związki manganu (np. MnO_2) na podłożu, następnie pokrywa się go monomerem, a następnie polimeryzuje. W trakcie polimeryzacji obecne drobiny związku manganowego sprawiają, że tworzy się polimer (np. polipirol, politiofen, PEDOT) w formie przewodzącej. Osadzanie metalu na takiej powierzchni jest możliwe.

22

Metoda bezpośredniej metalizacji

Z użyciem podwarstw węglowych/grafitowych: Osadza się na podłożu grafit koloidalny z roztworu (np. wodnego). Taki grafit jest krystaliczny i dobrze przylega do powierzchni, jednocześnie bardzo dobrze przewodzi elektronowo i umożliwia elektroosadzanie.

23

Osadzanie bezprądowe

Osadzanie bezprądowe jest podstawą przemysłu elektronicznego, gdyż w ten sposób produkuje się płytki drukowane (przejścia pomiędzy warstwami, ścieżki, itd.).

24

Obliczenia

Proces elektroosadzania cynku na dachówkach o powierzchni 4200 cm^2 ($35 \times 120 \text{ cm}$) będzie w kąpeli galwanicznej. Dachówek jest 100 a grubość powłoki powinna wynosić $40 \mu\text{m}$. Oblicz prąd potrzebny do przeprowadzenia tego procesu w czasie 5 minut. Oblicz jaka to gęstość prądu (A/cm^2).

Gęstość cynku to $7,13 \text{ g}/\text{cm}^3$.

25

Obliczenia

Ile czasu potrwa elektroosadzanie miedzi w kąpeli galwanicznej na powierzchni wewnętrznej otworków ($\varnothing 1 \text{ mm}$) płytki drukowanej, gdzie prąd to 10 A , płytka ma grubość 1 mm , jest w niej 100×50 otworków, a grubość powłoki miedzianej ma wynieść $50 \mu\text{m}$?

Gęstość miedzi to $8,96 \text{ g}/\text{cm}^3$.

26