

GALVANICKÉ POKOVOVANIE

Pri galvanickom pokovovaní používame väčšinou elektrolyty z anorganických solí, ktoré vo vodnom roztoku disociujú na kladné a záporné ióny.

Hmotnosti látok vylúčené elektrickým prúdom sú úmerné veľkosti elektrického náboja, ktorý prešiel elektrolytom. Použitý elektrický náboj sa nespotrebuje vždy iba na vylúčenie daného kovu na elektróde. Galvanické kúpele obsahujú okrem soli daného kovu aj kyseliny, prípadne iné soli, ktoré majú napríklad zvýšiť vodivosť elektrolytu. Ich ióny sa zúčastňujú aj na prenášaní elektrického náboja, a preto na vlastné vylúčenie daného kovu sa spotrebuje len časť z celkového náboja. Hovoríme preto iba o prúdovom výťažku. **Prúdový výťažok** je pomer vylúčenej (rozpustenej) hmotnosti kovu k teoretickej hmotnosti zodpovedajúcej prejdenu náboju (104).

Katódový prúdový výťažok = $\frac{\text{skutočná hmotnosť vylúčeného kovu}}{\text{teoretická hmotnosť vylúčeného kovu}}$

Anódový prúdový výťažok = $\frac{\text{skutočná hmotnosť rozpusteného kovu}}{\text{teoretická hmotnosť rozpusteného kovu}}$

Keď prúdový výťažok násobíme stami, dostaneme jeho vyjadrenie v percentách. Prúdový výťažok môže mať hodnotu 0 (0 %) až 1 (100 %).

Skutočná hmotnosť látky vylúčenej elektrickým prúdom je

$$m = \frac{M_a}{vF} a I t \quad (1)$$

m — hmotnosť vylúčenej látky,
 M_a — mólová hmotnosť látky,
 v — počet vymenených elektrónov,
 F — Faradayova konštanta,
 a — prúdový výťažok,
 I — intenzita prúdu,
 t — čas.

Pri galvanickom pokovovaní sa musí dodržiavať určitá predpísaná **hustota elektrického prúdu**, ktorú definujeme veľkosťou prúdu pripadajúcou na plošnú jednotku elektródy. Určuje sa počtom ampérov pripadajúcich na 1 m² plochy anódy alebo katódy.

$$J = \frac{I}{S}, \quad I = JS \quad (2)$$

J — hustota elektrického prúdu alebo prúdová hustota,
 S — plocha elektródy.

Dosadením vzťahu (2) do vzorca (1) môžeme písať

$$m = \frac{M_a}{vF} a J S t \quad (3)$$

Hrúbku povlaku kovu d vypočítame, keď delíme objem vylúčeného kovu V plochou pokovovaného predmetu S

$$d = \frac{V}{S} \quad (4)$$

Keďže

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (5)$$

potom

$$d = \frac{m}{S\rho} \quad (6)$$

z čoho

$$m = dS\rho \quad (7)$$

ρ — hustota kovu.

Z rovnice (3) a (7) dostaneme

$$d = \frac{M_a J a t}{F v \rho} \quad (8)$$

Čas na utvorenie tenkej vrstvy kovu vypočítame zo vzťahu (8)

$$t = \frac{F d v \rho}{M_a J a} \quad (9)$$

Pri galvanickom pokovovaní predmet, ktorý chceme pokovovať, je vždy katódou. Anódou je spravidla kov, ktorého ióny obsahuje elektrolyt. Pri pokovovaní sa koncentrácia iónov elektrolytu v podstate nemení, pretože rozpúšťaním anódy sa dopĺňa množstvo iónov vylúčených na katóde. Keď je anóda z iného kovu ako vylučovaný kov, koncentrácia elektrolytu sa musí stále sledovať a dopĺňovať.

1. Povrchová úprava materiálu pred pokovovaním (97)

Pred pokovovaním treba odstrániť lipnúce alebo chemicky viazané nečistoty, ktoré sa nachádzajú na povrchu materiálu. Lipnúce nečistoty sa na povrchu držia len fyzikálne (mastnoty, prach a pod.). Chemicky viazané nečistoty vznikajú premenou základného kovu najmä ako produkty korózie (hrdza, okuje a pod.). Aby vylučovaný kov pri galvanickom pokovovaní sa spojil so základným materiálom, treba dbať na dokonalú čistotu jeho povrchu. Proces zbavovania nečistôt, ktoré nie sú chemicky viazané, nazývame **odmastovanie**.

Kúpeľ na odmastovanie ponáraním materiálu

a) pre železné a ocelové predmety:

fosforečnan sodný $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	15 g l ⁻¹
kremičitan sodný $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	35 g l ⁻¹
syntapon CP v prášku	2 g l ⁻¹
teplota	80 °C
čas odmastovania	1—5 min

b) pre farebné kovy:

fosforečnan sodný $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	8 g l ⁻¹
uhličitan sodný Na_2CO_3 bezv.	8 g l ⁻¹
kremičitan sodný Na_2SiO_3 (1 : 3)	80 g l ⁻¹
syntapon CP v prášku	2 g l ⁻¹
teplota	70—80 °C
čas odmastovania	1—5 min

Na odmastovanie sa môžu použiť aj organické rozpúšťadlá, napr. benzín, petrolej, trichlóretylén a tetrachlóretylén. Petrolej sa používa len na hrubé odmastenie.

Tesne pred galvanickým pokovovaním môžeme urobiť **elektrolytické odmastenie**, ktorým sa odstraňujú posledné zvyšky mastnôt. Podľa toho, či je predmet katódou alebo anódou, môže byť *odmastovanie katodické, anodické a katodicko-anodické*. Najrozšírenejšie je katodické odmastovanie. Vtedy je odmastovaný kov katódou. Medzi nerozpustnou anódou a katódou je alkalický roztok. Na povrchu katódy vzniká pri elektrolýze koncentrovaný alkalický hydroxid a bublinky vodíka. Hydroxid zmydľuje tuk a vývoj vodíka pomáha odplaviť častice mydla alebo častice nezmydeliteľného oleja z povrchu kovu. Anodické odmastovanie sa nepoužíva, lebo je málo účinné a kov sa pri ňom rozpúšťa. Pri katodicko-anodickom odmastovaní sa najprv odmasťuje katodickým a potom anodickým spôsobom.

Na elektrolytické odmastovanie v školských podmienkach môžeme použiť kúpeľ tohto zloženia:

fosforečnan sodný $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	55 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	15 g l ⁻¹
uhličitan sodný Na_2CO_3	30 g l ⁻¹
hustota prúdu	20—30 A dm ⁻²
čas odmastovania katodickým spôsobom	1—2 min
čas odmastovania anodickým spôsobom	0,5 min

2. Morenie

Takmer každý kov je zvyčajne pokrytý vrstvou kyslíčnika, ktorá vzniká účinkom vzdušného kyslíka, vodných pár, H_2S , CO_2 a i.

Na oceli sa pri vyššej teplote tvoria okoviny, na železných predmetoch hrdza, na medi patina, na zinku sivé povlaky a pod. Účelom morenia je odstrániť tieto chemicky viazané nečistoty.

Na morenie sa najčastejšie používa kyselina sírová a kyselina chlorovodíková, ktoré dobre rozpúšťajú chemicky vzniknuté zlúčeniny na povrchu materiálu.

Na morenie ocele môžeme použiť dva druhy roztokov (7, 108):

kyselina sírová H_2SO_4	40 ml l ⁻¹	100—200 ml l ⁻¹
kyselina dusičná HNO_3	90 ml l ⁻¹	—
kyselina chlorovodíková HCl	130 ml l ⁻¹	100—240 ml l ⁻¹
kyselina fosforečná H_3PO_4	—	100—200 ml l ⁻¹
voda	740 ml l ⁻¹	zvyšok
teplota	85 °C	40—70 °C
čas morenia	15—45 min	20—60 min

Pre zliatiny ocele je vhodnejší roztok uvedený v druhom stĺpci.

Na morenie medených predmetov použijeme roztok:

kyselina sírová H_2SO_4	160 g l ⁻¹
dvojchróman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	50 g l ⁻¹
voda	zvyšok
teplota	50—70 °C
čas morenia	2—3 min

Pri morení hliníka ide o odstránenie chemických nečistôt a ľahké naleptanie materiálu. Hliník je amfotérny, a preto sa môžu použiť roztoky kyslé aj zásadité.

a) Kyslé morenie:

kyselina sírová H_2SO_4	350 g l ⁻¹
kyslíčnik chrómový CrO_3	65 g l ⁻¹
voda	zvyšok
teplota	60—70 °C
čas morenia	1—2 min

b) Zásadité morenie:

hydroxid sodný NaOH	50—100 g l ⁻¹
------------------------------	--------------------------

fluorid sodný NaF	20—50 g l ⁻¹
voda	zvyšok
teplota	60—70 °C
čas morenia	2—3 min

Pri medi a jej zliatinách robíme **opaľovanie**. Je to krátke ponorenie predmetu do silného roztoku kyseliny dusičnej alebo do zmesi HNO_3 s inými látkami.

	obyčajné opaľovanie	lesklé opaľovanie
konc. kyselina dusičná HNO_3	600 ml	20 ml
konc. kyselina sírová H_2SO_4	—	80 ml
kyselina chlorovodíková HCl	—	1 ml
kyselina chrómová	—	20—100 ml
chlorid sodný NaCl	22 g	—
voda	200 ml	100—200 ml

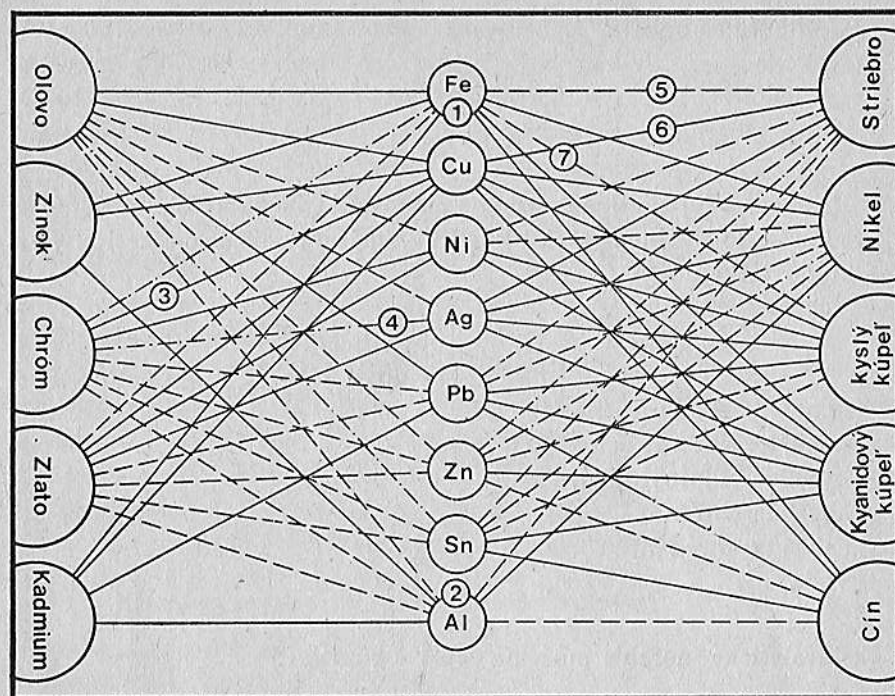
Elektrolytické morenie môžeme robiť v roztoku:

hydroxid sodný NaOH	30—100 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	20—50 g l ⁻¹
chlorid sodný NaCl	10 g l ⁻¹
teplota	45 °C
hustota prúdu	3—6 A dm ⁻²

V priebehu elektrolytického morenia medi treba meniť smer prúdu, pričom meníme zapojenie takto: 50 sekúnd je med katódou a 15 sekúnd anódou.

Lesklé kovové povlaky môžeme utvoriť len na lesklom podklade, preto jednotlivým úkonom pred galvanickým pokovovaním treba venovať náležitú pozornosť. Predmety po každej operácii dokonale opláchneme studenou vodou.

Pokovovanie predmetu kovom z roztoku jeho soli sa riadi istými fyzikálno-chemickými vzťahmi (62, 85), ktoré musíme v praxi rešpektovať (obr. 82).



82. Kovy, ktoré môžeme pokovovať inými kovmi

Uprostred sú uvedené kovy, ktoré môžeme pokovovať z kúpeľov uvedených po stranách. Plná čiara označuje, že môžeme pokovovať priamo; prerušovaná čiara ukazuje, že treba použiť medzivrstvu z medi alebo mosadze z kyanidového kúpeľa; bodkočiarkovaná čiara odporúča použiť podklad z medi alebo iného kovu. 1 neplatí pre nehrdzavejúce ocele, 2 pred pokovovaním povrch treba osobitne upraviť, 3 na mosadz je potrebný podklad niklu, 4 podklad niklu žiaduci, 5 slabá vrstva sa môže naniest aj priamo, 6 odporúča sa amalgamovanie, 7 aj na niklovú medzivrstvu

3. Návod na galvanické pokovovanie

Pomôcky a reagenty: vamička, zdroj jednosmerného napätia, Avomet, stojany, teplomer, chemikálie

Pomeďovanie

Na pomeďovanie sú najvhodnejšie kyanidové kúpele tohto zloženia (44, 77):

kyanid medný CuCN	45 g l ⁻¹	100 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	55 g l ⁻¹	120 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	3 g l ⁻¹	15 g l ⁻¹
uhličitan sodný Na ₂ CO ₃	20 g l ⁻¹	—

Leskutvorné prísady:

rodanid sodný NaSCN	—	10—20 g l ⁻¹
vodné sklo	—	1—2 g l ⁻¹
vínan sodnodraselný NaKC ₄ H ₄ O ₆ · H ₂ O	—	10 g l ⁻¹
seleničitan sodný Na ₂ SeO ₃	—	0,02 g l ⁻¹

Pracovné podmienky:

teplota	20—40 °C	50—70 °C
katódová prúdová hustota	0,5—1,5 A dm ⁻²	1—5 A dm ⁻²
anódová prúdová hustota	2 A dm ⁻²	2,2 A dm ⁻²
plocha anódy k ploche katódy	2 : 1	2 : 1
napätie	1,5—3,5 V	1,5—4 V

Jednotlivé chemikálie rozpúšťame v poradí: kyanid sodný, kyanid medný, hydroxid sodný, uhličitan sodný, vínan sodnodraselný, vodné sklo a seleničitan sodný.

Poznámka: Pomeďovací kúpeľ môžeme pripraviť aj zo síranov alebo octanov mednatých. Najprv sa rozpustí mednatá soľ a pridá sa k nej roztok uhličitanu. Vzniká zásaditý uhličitan mednatý. Potom pridáme potrebné množstvo siričitanu a kyanidu až do vzniku bezfarebného alebo svetložltého roztoku. (Siričitan redukuje dvojmocnú meď na jednomocnú.)

Anódy sa používajú medené, najčastejšie elektrolytické.

Najčastejšie chyby pri pomeďovaní:

a) Pomalé nanášanie medi (v kúpeli je málo kovu; treba pridať soľ, ktorá obsahuje meď);

b) vznik hnedých povlakov (spôsobuje ich veľa uhličitanov; kúpeľ treba zahustiť a ochladiť, prebytok uhličitanov vykryštalizuje);

c) vývoj kyslíka (príčinou je vysoká hustota prúdu, anóda sa polarizuje a prestane sa rozpúšťať; treba upraviť hustotu prúdu);

d) na anóde sa tvorí bielo zelený povlak (príčinou je malá koncentrácia kyanidu sodného; treba pridať kyanid);

e) odlupovanie medeného povlaku (nízka teplota kúpeľa alebo vysoká koncentrácia kyanidu; treba pridať mednú soľ a upraviť teplotu);

f) prudký vývoj vodíka a vznik nesúvislých povlakov (veľký obsah voľného kyanidu; treba pridať kyanid medný).

Pomosadzovanie

Zloženie pokovovacích kúpeľov (61, 65, 108):

1. síran mednatý $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	15 g l ⁻¹
síran zinočnatý $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	15 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	19 g l ⁻¹
uhličitan sodný Na_2CO_3	20 g l ⁻¹
siričitan sodný Na_2SO_3	20 g l ⁻¹
teplota kúpeľa	15–20 °C
napätie	2,5–3 V
hustota prúdu	0,2–0,3 A dm ⁻²

Poznámka: Sírany sa rozpustia asi v 100 ml vody a vyzrážajú sa 40 g uhličitanu sodného. Zrazenina sa asi štyri razy premyje vodou, dekantuje sa alebo odstredí, potom sa pridá polovičné množstvo vody a nakoniec siričitan, uhličitan a kyanid podľa návodu. Objem sa doplní vodou na 1000 ml. Pred použitím kúpeľa pridáme asi 5 ml koncentrovaného amoniaku, ktorý rozpúšťa vznikajúce kysličníky.

2. kyanid medný CuCN	40 g l ⁻¹
kyanid zinočnatý $\text{Zn}(\text{CN})_2$	42 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	80 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	10 g l ⁻¹
teplota kúpeľa	45–55 °C
katódová prúdová hustota	1,5–3 A dm ⁻²

Jednotlivé chemikálie rozpúšťame v tomto poradí: kyanid sodný, kyanid medný, kyanid zinočnatý a hydroxid sodný.

Poznámka: Ako anóda sa používa mosadz zloženia 60–80 % medi a 20–40 % zinku. Mosadzné anódy nesmú obsahovať prímеси iných kovov. Pri nižšom množstve kyanomedňanu sodného v kúpeli vylučuje sa mosadz s vyšším obsahom zinku svetlosivej farby. Pri nižšom obsahu kyanozinočnanu sodného vylučuje sa mosadz s vyšším obsahom medi žltočervenej farby.

Najčastejšie chyby pri pomosadzovaní:

a) Vznik červenohnedých škvŕn a pruhov (nedostatok kyanidu sodného; kyanid treba pridávať v malých dávkach);

b) mosadzovanie prebieha pomaly za vzniku čiernych pruhov (vyčerpaný kúpeľ);

c) na materiáli vznikajú mliekovité až načervenalé pruhy (treba pridať amoniak);

d) kúpeľ „vrie“ a zle mosadzí (veľa voľného kyanidu; treba pridať kyanid medný a zinočnatý);

e) povlak je sfarbený do červena (málo zinočnatej soli alebo vysoká teplota kúpeľa; treba pridať zinočnatú soľ a upraviť teplotu);

f) povlak je svetlý až nazelenalý (studený kúpeľ alebo málo kyanidu medného; treba pridať kyanid medný a upraviť teplotu);

g) na anóde vzniká biely alebo zelený povlak (málo voľného kyanidu; treba pridať alkalický kyanid).

Pokadmiovanie

Zloženie kúpeľa (7, 62):

kysličník kademnatý CdO	30 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	120 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	10 g l ⁻¹
síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2 g l ⁻¹
sulfonovaný ricínový olej	1 g l ⁻¹

Pracovné podmienky:

katódová prúdová hustota	0,5–2,5 A dm ⁻²
anódová prúdová hustota	do 2 A dm ⁻²
teplota	20–35 °C

Chemikálie rozpúšťame v tomto poradí: kyanid sodný, hydroxid sodný a kademnatá soľ. Leskutvorné prísady: síran nikelnatý a sulfovaný ricínový olej rozpustíme osobitne v teplej vode a pridávame ich do kúpeľa po dávkach, až kým nie je kadmiový povlak lesklý. Na prípravu kadmiového kúpeľa môžeme použiť kysličník, hydroxid, síran alebo kyanid kademnatý. Tieto chemikálie s alkalickými kyanidmi dávajú kyanokademnatany.

Poznámka: Pri pokadmiovaní sa používajú dva druhy anód, a to rozpustné kadmiové a nerozpustné ocelové anódy. Kadmiové anódy musia byť veľmi čisté s obsahom 99,95 % Cd. Po ukončení pokovovania kadmiové anódy vyberieme, aby sa nezačali rozpúšťať.

Pri malom obsahu kadmia v kúpeli nastáva polarizácia katódy, a tým vzniká viacej vodíka. Pri veľkom obsahu kadmia je prúdový výťažok väčší, ale povlaky sú hrubo kryštalické. Na dobré rozpúšťanie anód je potrebný voľný kyanid. Pri jeho nedostatku sa tvorí na anóde nerozpustná vrstva, ktorá znemožňuje jej rozpúšťanie. Pri vysokom obsahu kyanidov vzniká zase veľké množstvo vodíka.

Najčastejšie chyby pri pokadmiovaní:

- Vznik matných povlakov (vysoká hustota prúdu; treba ju upraviť);
- vznik bieleho povlaku na anóde (malé množstvo voľného kyanidu; treba pridať alkalický kyanid);
- zvýšené vyvíjanie vodíka a pomalé nanášanie kovu (vysoký obsah voľného kyanidu; treba pridať kademnatú soľ).

Pochrómovanie

Chrómové povlaky sa vyznačujú veľmi dobrými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Sú odolné voči atmosferickej korózii pri obyčajnej aj zvýšenej teplote a voči mechanickému opotrebovaniu.

Zloženie kúpeľov (95):

kysličník chrómový CrO_3	350—450 g l ⁻¹	150—250 g l ⁻¹
kyselina sírová H_2SO_4	0,8—1,2 %	1—2 %
	z množstva CrO_3	z množstva CrO_3
kyselina šťaveľová $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	10 g l ⁻¹	10 g l ⁻¹

Pracovné podmienky:

katódová prúdová hustota	10—25 A dm ⁻²	25—120 A dm ⁻²
anódová prúdová hustota	10—30 A dm ⁻²	10—30 A dm ⁻²
teplota kúpeľa	35—55 °C	46—65 °C
plocha anódy k ploche katódy	2 : 1	2 : 1

Prvý kúpeľ je na ozdobné pochrómovanie a druhý kúpeľ na tvrdé pochrómovanie.

Chemikálie rozpúšťame v tomto poradí: kyselina sírová, kysličník chrómový a kyselina šťaveľová.

Poznámka: Na pokovovanie sa používajú olovené anódy, ktoré môžu mať takéto zloženie: olovo s obsahom 6 % antimónu, olovo s obsahom 2 % cínu a olovo s obsahom 2 % striebra. Čisté olovo sa nemôže používať, pretože sa v kúpeli rozpúšťa, aj keď ním neprechádza prúd. V priebehu pokovovania sa tvoria na anódach vrstvy kysličníka olovičitého, chrómanu olovnateho a síranu olovnateho, ktoré treba odstraňovať ocelovou kefou.

Pri pochrómovaní sa kúpeľ musí dopĺňať kysličníkom chrómovým, ktorý sa vo vode rozpúšťa za vzniku kyseliny chrómovej. Z roztokov kyseliny chrómovej sa povlaky nevylučujú, preto sa pridáva kyselina sírová, pričom pomer medzi kysličníkom chrómovým a kyselinou sírovou treba dodržať. Pri zvýšenom množstve kyseliny sírovej sa vylučuje chróm len na miestach s vyššou hustotou prúdu alebo sa vôbec nevylučuje a vzniká len vodík.

Kyselina šťaveľová sa pridáva preto, aby sa utvorili chromité zlúčeniny, ktoré sú veľmi dôležité pre činnosť kúpeľa. Chromité zlúčeniny sa tvoria na katóde redukciou kyseliny chrómovej. Koncentrácia chromitých zlúčenín v kúpeli sa má pohybovať medzi 5 až 10 g l⁻¹. Keď je ich väčšie množstvo, vylučujú sa matné povlaky. Kyselina chrómová sa redukuje na katóde vznikajúcim vodíkom. Pri malej ploche anódy a veľkej povrchovej ploche chrómovaného predmetu vzniká tiež veľké množstvo chromitých zlúčenín. Pri správnom pomere anódy ku katóde ustaluje sa rovnováha, pri ktorej tolko kyseliny chrómovej sa redukuje vodíkom na katóde na chromité zlúčeniny, koľko sa jej oxiduje na anóde na kyselinu chrómovú.

Pochrômovacie kúpele obsahujú aj železité soli, napr. síran železitý a chróman železitý. Tieto sa do pochrômovacieho kúpeľa dostávajú ako nečistoty (nikdy sa nepridávajú). Ich obsah asi do 3 g l^{-1} má priaznivý vplyv, ale vo väčšom množstve ako 15 g l^{-1} sú škodlivé. Rovnako škodlivá je aj meď a zinok.

Pred pochrômovaním treba predmety poniklovať alebo pomedit. Pochrômovať môžeme len čerstvo vyleštené predmety.

Tvrdé pochrômovanie sa používa na ocelové alebo liatinové predmety, pri ktorých sa má zmenšiť opotrebovanie a predĺžiť životnosť súčiastok.

Najčastejšie chyby pri pochrômovaní:

- Vznik mliečnych povlakov (nízka hustota prúdu alebo studený kúpeľ; treba ich upraviť);
- vznik matných plôch (vysoká hustota prúdu);
- odlupovanie povlaku (nedokonalé odmastenie);
- chróm sa pomaly vylučuje (vysoká teplota kúpeľa, zle stanovená hustota prúdu alebo veľmi koncentrovaný kúpeľ; treba odstrániť uvedené závady);
- kolísanie prúdu — napätie rastie a elektrický prúd klesá (anóda je pokrytá nevodivou vrstvou; treba ju očistiť).

Poniklovanie

Zloženie poniklovacích kúpeľov (97):

síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	200 g l^{-1}	300 g l^{-1}	100 g l^{-1}
chlorid nikelnatý $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	45 g l^{-1}	80 g l^{-1}	300 g l^{-1}
kyselina boritá H_3BO_3	30 g l^{-1}	40 g l^{-1}	35 g l^{-1}

Leskutvorné prísady:

kumarín	—	$0,4 \text{ g l}^{-1}$	—
p-toluénsulfónamid	—	$1,5 \text{ g l}^{-1}$	—
syntapon	—	$0,5 \text{ g l}^{-1}$	—
sacharín	—	—	4 g l^{-1}
síran 8-hydroxichinolín	—	—	$0,05 \text{ g l}^{-1}$
neokal pracovný	—	—	$0,01 \text{ g l}^{-1}$

Pracovné podmienky:

katódová prúdová hustota	$2-5 \text{ A dm}^{-2}$	$2-6 \text{ A dm}^{-2}$	$2-8 \text{ A dm}^{-2}$
teplota kúpeľa	$50-60^\circ\text{C}$	$40-50^\circ\text{C}$	$35-60^\circ\text{C}$
pH	5,3	4,5-5,5	4,5-5,5

Prvý poniklovací kúpeľ je obyčajný, druhý a tretí sú leskutvorné. Chemikálie rozpúšťame osobitne v tomto poradí: kyselina boritá, chlorid nikelnatý, síran nikelnatý a leskutvorné prísady. Hodnota pH sa upraví kyselinou sírovou alebo hydroxidom sodným.

Poznámka: Síran nikelnatý a chlorid nikelnatý sú nositeľmi vylučovaného kovu. Pri jeho nedostatku sa vylučujú spálené povlaky. Kyselina boritá slúži na reguláciu pH. Z leskutvorných látok sa používa kombinácia troch prísad:

- látky zvyšujúcej lesk — kumarín,
- látok, ktoré majú zmenšiť krehkosť povlakov — p-toluénsulfónamid, síran 8-hydroxichinolín, sacharín,
- zmäčadla, ktoré znižuje povrchové napätie kúpeľa a zabráňuje vzniku pórovitosti — syntapon (sulfonovaný laurylalkohol).

Na poniklovanie treba použiť anódy takmer z čistého niklu.

Najčastejšie chyby pri poniklovaní:

- Vznik tmavých povlakov (alkalický kúpeľ; treba okysliť kyselinou boritou alebo sírovou);
- odlupovanie povlaku (zle urobené odmastenie; celý dej treba opakovať);
- anódy sa pokrývajú čiernym kalom (kúpeľ je málo kyslý);
- pri poniklovaní vzniká veľa plynu (kúpeľ je veľmi kyslý; treba upraviť pH amoniakom).

Pozinkovanie

Pozinkovanie sa používa ako ochrana ocelového materiálu pred koróziou. Zinok sa pokrýva vrstvou kyslíčnika a uhličitanu zinočnatého, ktoré tiež spomaľujú koróziu.

1. Alkalický kúpeľ (7, 108):

kyanid zinočnatý Zn(CN)_2	77 g l^{-1}
------------------------------------	-----------------------

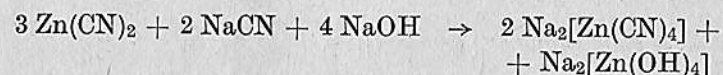
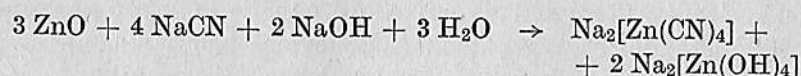
kyanid sodný NaCN	87 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	110 g l ⁻¹
sírník sodný Na ₂ S	podľa potreby
piperonal, vanilín	0,2–0,5 g l ⁻¹
želatína	0,1 g l ⁻¹

Pracovné podmienky:

teplota kúpeľa	20–35 °C
katódová prúdová hustota	1–6 A dm ⁻²
anódová prúdová hustota	do 3 A dm ⁻²

Chemikálie rozpúšťame v tomto poradí: kyanid sodný, hydroxid sodný, kyanid zinočnatý, vanilín a želatína.

Poznámka: Kúpeľ môžeme pripraviť tak, že nerozpustný kyslíčnik zinočnatý alebo kyanid zinočnatý rozpúšťame v zmesi roztokov alkalického hydroxidu a kyanidu



Sírník sodný sa používa na vyzrážanie kovových nečistôt, najmä olova, pričom vzniká čierna zrazenina. Prebytkom sírnika sodného sa zráža aj zinok ako sírník zinočnatý. Sírník sodný dávame len dovtedy, kým vzniká čierna zrazenina, ktorú odstránime. Pritom dbáme na čistotu kúpeľa. Za prítomnosti iných kovov vznikajú tmavé povlaky. Anódy používame z čistého zinku (99,9 % Zn). Keď stúpne koncentrácia zinku v kúpeli nad 50 g l⁻¹, nahradia sa zinkové anódy oceľovými.

2. Kyslý kúpeľ (7, 108):

síran zinočnatý ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	250 g l ⁻¹
síran hlinitý Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	30 g l ⁻¹
chlorid amónny NH ₄ Cl	15 g l ⁻¹
kyselina boritá H ₃ BO ₃	30 g l ⁻¹

Pracovné podmienky:

teplota kúpeľa	20–30 °C
katódová prúdová hustota	1–3 A dm ⁻²
pH	3,5–4,5

Nečistoty sa vyzrážajú na anóde ešte pred zapojením elektrického prúdu. Anóda sa vytiahne z kúpeľa, nečistoty sa rozpustia v kyseline sírovej alebo dusičnej, alebo sa okefujú.

V rade napätia kovov má zinok asi o 0,7 V negatívnejší potenciál ako vodík. To znamená, že vodík by sa mal vylučovať na materiáli skôr ako zinok. Vylučovanie zinku je umožnené vysokým nadpätím vodíka na zinku. Nečistoty, ako železo, nikel a kobalt, znižujú nadpätie vodíka na zinku a tým značne znižujú katódový prúdový výťažok.

Zinkové anódy po pokovovaní materiálu vyberieme z kúpeľa, pretože sa rozpúšťajú, aj keď nimi neprechádza prúd.

Najčastejšie chyby pri pozinkovaní:

1. V alkalickom kúpeli:

- Vznik čierneho povlaku, ktorý sa dá zotrieť (príčinou je zlý kontakt);
- predmety sa pozinkovávajú pomaly, niektoré miesta zostávajú nepozinkované (príčinou je okysličený povrch predmetu; predmet treba moriť v 12% H₂SO₄);
- vznik drsného povrchu (nedostatok kyanidu).

2. V kyslom kúpeli:

- Povlak zle drží (zlý kontakt alebo príliš veľká plocha anód);
- vznik hubovitého povlaku (zapríčiňujú ho nečistoty, najmä iné kovy, alebo kúpeľ je málo kyslý, prípadne hustota prúdu je veľmi malá);
- povlak nemá svetlú farbu (malý obsah síranu hlinitého).

Postriebrovanie

Postriebrovanie patrí medzi najstaršie spôsoby pokovovania. V praxi

sa používajú iba kyanidové kúpele, ktoré môžu byť predstriebríace a striebriace.

Predstriebríace kúpele:

kyanid strieborný AgCN	2 g l ⁻¹	6 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	60 g l ⁻¹	60 g l ⁻¹

Pracovné podmienky:

teplota kúpeľa	18–25 °C	18–25 °C
katódová prúdová hustota	1–2 A dm ⁻²	0,6–1 A dm ⁻²
svorkové napätie	4–6 V	1,5–4 V
čas striebrenia	20–30 s	1–2 min
anódy	niklové	strieborné
plocha anódy k ploche katódy	1 : 1	1 : 1

Prvý kúpeľ je vhodný na predstriebríenie ocelového materiálu, ktorý sa môže ďalej striebriť v druhom kúpeľi. V druhom kúpeľi sa predstriebrujú najmä medené a mosadzné predmety.

Striebríace kúpele (7, 62):

kyanid strieborný AgCN	30 g l ⁻¹	100 g l ⁻¹
kyanid draselný KCN	70 g l ⁻¹	100 g l ⁻¹
uhličitan draselný K ₂ CO ₃	30 g l ⁻¹	—
hydroxid draselný KOH	—	15 g l ⁻¹

Leskutvorné prísady:

amoniak NH ₄ OH	—	1,5 ml l ⁻¹
tiosíran sodný Na ₂ S ₂ O ₃	—	0,5 g l ⁻¹

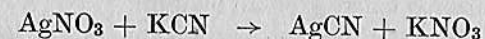
Pracovné podmienky:

teplota kúpeľa	20–30 °C	40–50 °C
katódová prúdová hustota	1 A dm ⁻²	2–6 A dm ⁻²
anódová prúdová hustota	do 1,5 A dm ⁻²	do 1,5 A dm ⁻²
plocha anódy k ploche katódy	1 : 1	1 : 3

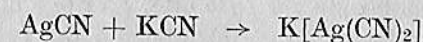
Prvý kúpeľ sa používa na pokovovanie do hrúbky 20 mikrometrov a druhý až do 1 mm.

Chemikálie na prípravu kúpeľa rozpúšťame v tomto poradí: kyanid draselný, kyanid strieborný, hydroxid draselný, uhličitan draselný, amoniak a tiosíran sodný.

Poznámka: Alkalický kyanostriebornan môžeme pripraviť rozpustením AgNO₃ vo vode a pridaním roztoku KCN (kým sa tvorí zrazenina). Zrazeninu AgCN dekantujeme a niekoľkokrát premyjeme vodou. (Pri navažovaní AgCN pridávame o 15 % AgCN viacej vzhľadom na jeho vlhkosť.)



Biely kyanid strieborný sa v nadbytku KCN rozpúšťa na komplexnú soľ:



Na striebrenie používame strieborné anódy až s 99,9% čistotou. Keď použijeme anódy z nehrdzavejúcich ocelí, v kúpeľi musíme stále kontrolovať množstvo striebra a dopĺňovať ho prídávaním AgCN.

Pred silným striebrením sa odporúča povrch predmetov amalgamovať ponorením na 5 až 20 sekúnd do roztoku kvanoortutnatanu draselného (8 g chloridu ortutnatého rozpustíme vo vode a pridáme tolko roztoku KCN, aby vyzrážaný biely kyanid ortutnatý sa rozpustil a roztok doplníme na 1 liter).

Slabú priľnavosť povlaku s kovom zapríčiňuje zvyčajne nedostatočná príprava materiálu pred pokovovaním. Pórovitosť povlaku spôsobujú nerozpustené nečistoty. Materiál na pokovovanie najprv spojíme so zdrojom napätia a až potom vložíme do kúpeľa, aby ne-nastalo elektrochemické vylučovanie kovu, čím by sa zhoršila trvanlivosť povlaku.

Záver

Pokovovacie kúpele pripravujeme nasledujúcim spôsobom:

1. Podľa predpísaného zloženia sa pripravujú patričné množstvá chemikálií, ktoré sú potrebné na prípravu kúpeľa.

2. Použité chemikálie majú svojou čistotou zodpovedať predpísaným technickým normám.

CHEMICKÉ
POKOVOVANIE

3. V školských podmienkach pripravujeme pokovovacie kúpele vo vyčistenej sklenej vaničke.

4. Na prípravu kúpeľa sa používa mäkká alebo zmäkčená voda.

5. Chemikálie rozpúšťame v predpísanom poradí. Ďalšia chemikália sa môže pridať do vaničky až vtedy, keď predchádzajúca sa dokonale rozpustila.

6. Rozpúšťanie sa urýchľuje miešaním kúpeľa alebo zahriatím vody.

7. Kúpeľ sa môže analyzovať a keď analytické hodnoty zodpovedajú podmienkam, môžeme začať s pokovovaním.

8. Najprv kúpeľ vyskúšame na pomocnom materiáli a keď sú výsledky uspokojivé, pokovujeme určené predmety.

Takmer všetky chemikálie používané v galvanotechnike a pri povrchovej úprave materiálu sú jedovaté. Preto treba poznať vlastnosti používaných chemikálií a chemické deje vznikajúce pri ich miešaní, aby nedošlo k prípadnej otrave. Treba osobitne zdôrazniť, aby:

a) jednotlivé soli, najmä kyanidy sa nedostali do styku s pokožkou;

b) kyanidy a ich roztoky neprišli do styku s kyselinami, lebo by mohol vzniknúť veľmi jedovatý plyný kyanovodík;

c) pokovovanie a povrchová úprava sa robili v digestóriu alebo dobre vetrateľnej miestnosti (veľmi škodlivá je aj hmla z pochrómovacieho kúpeľa);

d) s jedmi sa zaobchádzalo podľa predpisov.

Povrchová úprava materiálu pred chemickým pokovovaním je rovnaká ako pri galvanickom pokovovaní.

1. Chemické poniklovanie a pokobaltovanie

Chemické pokovovanie sa zakladá na princípe autokatalytickej redukcie nikelnatých a kobaltnatých iónov fosforanom sodným. Základnými látkami pri príprave pokovovacích kúpeľov sú:

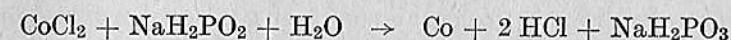
a) pri poniklovaní kúpeľi $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ alebo $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, pri pokobaltovaní kúpeľi $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$,

b) fosforan sodný $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ako redukčný prostriedok,

c) komplexotvorná organická látka, ktorá sa uplatňuje ako tlmivý roztok, aby počas pokovovania nenastávali rýchle zmeny pH roztoku.

Najčastejšie používanými organickými látkami sú octany, hydroxyoctany, alkalické soli kyseliny jantárovej, malónovej a citrónovej.

Pokovovanie prebieha za vzniku vodíka podľa reakcií:



Veľmi dôležitým činiteľom pri chemickom pokovovaní je teplota, ktorá má vplyv najmä na rýchlosť vylučovania kovu a stabilitu kúpeľa. Pri nižšej teplote je rýchlosť vylučovania kovu malá, prípadne nijaká. Stabilita kúpeľa sa narušuje miestnym prehriatím, náhlým pridaním fosforanu alebo vylúčením kovu na stenách nádoby.

Rýchlosť poniklovania je 10 až 15 mikrometrov za hodinu a pokobalťovania asi 2,5 mikrometra za hodinu. V 1 litri kúpeľa môžeme pokovovať približne 1 až 2 dm² materiálu.

Pomôcky a reagenty: vanička, sklené tyčinky, teplomer, chemikálie

a) Zloženie poniklovacích kúpeľov

Pri chemickom ponikľovaní môžeme použiť dva typy kúpeľov, a to kyslý a zásaditý (8, 44, 63, 98).

Kyslý kúpeľ:

chlorid nikelnatý $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	40 g l ⁻¹
alebo síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	50 g l ⁻¹
fosfornan sodný $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 g l ⁻¹
citran sodný $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	30 g l ⁻¹
teplota	90—92 °C
pH	5

Regeneračný roztok: fosfornan sodný 40 g l⁻¹, hydroxid sodný 10 g l⁻¹ a citran sodný 15 g l⁻¹.

Zásaditý kúpeľ:

chlorid nikelnatý $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	40 g l ⁻¹
fosfornan sodný $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g l ⁻¹
citran sodný $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50 g l ⁻¹
chlorid amónny NH_4Cl	50 g l ⁻¹
hydroxid amónny do pH	8—9
teplota	80—88 °C

Regeneračný roztok: fosfornan sodný 40 g l⁻¹ a hydroxid amónny (podľa potreby).

Pri príprave kúpeľov treba dbať na čistotu používaných chemikálií, pretože stopy cínu, olova a antimónu kúpeľ znehodnocujú a pokovovanie prestáva.

b) Zloženie pokobalťovacieho kúpeľa (98, 101)

chlorid kobaltnatý $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	30 g l ⁻¹
---	----------------------

fosfornan sodný $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g l ⁻¹
citran sodný $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	100 g l ⁻¹
chlorid amónny NH_4Cl	50 g l ⁻¹
teplota	90—92 °C
pH	5

c) Postup pri chemickom pokovovaní

Na prípravu pokovovacích kúpeľov používame sklené, porcelánové alebo dobre emailované nádoby (nikdy nie kovové). Každú zložku používaných chemikálií rozpúšťame osobitne a potom ich vlejem do pracovnej nádoby. Fosfornan sodný pridávame až nakoniec, keď je roztok zahriaty na potrebnú teplotu a predmety pripravené na pokovovanie.

V prípade, že medené a mosadzné predmety kúpeľ nezačne hneď pokovovať, katalyzuje sa reakcia pri ponikľovaní dotykem železným a pri pokobalťovaní železným alebo hliníkovým drôtom alebo plieškom.

Pokovovací kúpeľ zahrievame na vodnom kúpeli, aby sa neprehrieval iba miestne. Teplotu pokovovacích kúpeľov sledujeme teplomerom a ich pH zisťujeme univerzálnym indikátorovým papierikom. Úpravu pH robíme 2% roztokom NaOH alebo 10% roztokom HCl (v zásaditom kúpeli pri ponikľovaní 25% roztokom NH_4OH).

Predmety nechávame pokovovať dovtedy, kým nedosiahneme požadovanú hrúbku vylúčeného kovu.

Po ukončení pokovovacieho procesu predmety vyberieme, opláchneme studenou vodou, vysušíme teplým vzduchom a vyleštíme jemnou handrou.

Regeneračný roztok pri poniklovacích kúpeľoch pridávame len vtedy, keď chceme, aby pokovovací kúpeľ bol účinný dlhší čas. Kúpeľ môžeme regenerovať až do vyčerpania niklu, t. j. do koncentrácie asi 2 g l⁻¹. Pridaním regeneračného roztoku nesmie sa kúpeľ zakaliť, pretože vylúčená zrazenina podporuje vylučovanie práškoveho niklu. Príčinou zákalu je zvyčajne zmena pH roztoku, ktorú treba upraviť na stanovenú hodnotu.

d) Chyby pri chemickom pokovovaní

Priponiklovaní a pokobaltovaní sa najčastejšie vyskytujú tieto chyby:

1. Na pokovovanom materiáli sa slabo vyvíja vodík (nedostatok fosforanu sodného alebo nízka teplota kúpeľa; chyba sa odstráni pridaním fosforanu, pri poniklovanom kúpeli pridaním regeneračného roztoku alebo zohriatím kúpeľa na žiadanú teplotu);

2. vzniká hnedý alebo tmavý niklový povlak (nízka koncentrácia citranu sodného; jeho pridaním sa chyba odstráni);

3. kov sa nevylučuje ani pri dodržaní všetkých pracovných podmienok (kúpeľ je znečistený prísadami, ktoré ho znehodnotili; musíme použiť nový kúpeľ);

4. reakcia nezačína prebiehať hneď (príčinou je miestne ochladenie roztoku tým, že sme ponorili do kúpeľa studené predmety; roztok treba zahriať a predmetmi pohybovať);

5. na kovových predmetoch sa odlupujú povlaky (predmety boli nedokonale očistené a odmastené; nekvalitný povlak treba vyleptať kyselinou dusičnou HNO_3 (1 : 1) a pokovovanie opakovať).

2. Chemické pomedovanie a postriebrovanie (83, 98)

a) Zloženie pomedovacích kúpeľov (44):

1. síran meďnatý $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	20 g l ⁻¹
glycerín $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	35 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	20 g l ⁻¹
40% formaldehyd HCHO	8 ml l ⁻¹
teplota	20—25 °C
2. kyanomednan sodný $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	50 g l ⁻¹
kyanid sodný NaCN	15 g l ⁻¹
hydroxid sodný NaOH	15 g l ⁻¹
teplota	30—35 °C

b) Zloženie postriebrovacieho kúpeľa (83, 98):

chlorid strieborný AgCl	5 g l ⁻¹
-------------------------	---------------------

kyanid draselný KCN
teplota

20 g l⁻¹
30—40 °C

c) Zloženie striebriacej pasty:

chlorid amónny NH_4Cl	10 g
dusičnan strieborný AgNO_3	5 g
kyslý vínan draselný $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	20 g

d) Postup pri pokovovaní:

1. Každú zložku kúpeľa rozpúšťame osobitne a zmiešame ich v tomto poradí: síran meďnatý, glycerín, hydroxid sodný a formaldehyd. Pred pomedovaním sa predmety ponoria do slabého roztoku AgNO_3 , vysušia sa a potom pomedia.

2. Jednotlivé zložky druhého kúpeľa zmiešame v poradí: komplexná soľ, kyanid sodný (pozor jed!) a hydroxid sodný.

3. Najprv predmety ponoríme do slabého roztoku AgNO_3 zohriateho na 25 až 30 °C. Potom ich ponoríme za stáleho pohybu na 30 sekúnd do pripraveného roztoku. Keď necháme predmety v kúpeli dlhší čas, pokryjú sa mliečnou vrstvou.

4. Do pripravenej zmesi chemikálií potrebných na prípravu striebriacej pasty dáme tolko vody, aby sa utvorila hustá kašovitá látka. Malé množstvo tejto látky dáme na kúsok PVC alebo skla a natierame ňou vzorku do utvorenia strieborného lesku.

Vylúčený povlak nakoniec vo všetkých uvedených prípadoch opláchneme vodou a vyleštíme tkaninou.