

NICHELARE

1. Considerații generale

Depunerea nichelului pe obiecte din alamă, cupru sau oțel se realizează în majoritatea cazurilor prin electroliză. Ionul de nichel din soluția de electrolit se depune pe obiectul metalic legat în circuit la catod, conform ecuației:



De aceea, soluția din care se execută electroliza conține o sare solubilă de nichel, de obicei clorură sau sulfat. Pentru menținerea unei concentrații aproximativ egale de ioni de nichel în soluție, se folosește un anod de nichel care se oxidează electrochimic:



La densități mari de curent, din cauza degajării de oxigen, nichelul are tendință de pasivare. Locurile ce devin pasive, din anod, se dizolvă greu, din care cauză electrolitul devine din ce în ce mai acid. Băile de nichelare sunt sensibile la pH, care trebuie să fie cuprins între 5,4 - 6. Pentru stabilizarea pH-ului soluției, electrolitul, în afară de sărurile de nichel, mai trebuie să conțină un acid: sulfuric, boric sau citric.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de săruri de nichel este relativ mică, ceea ce n-ar permite folosirea în practica industrială a intensităților de curent mari, în vederea accelerării procesului de depunere. Pentru remedierea acestei situații se folosesc în soluția electrolitului și așa numitele "săruri de conducere" care conțin cationi cu un potențial redox mai negativ decât nichelul (Ni^{2+}), de aceea acestea nu se reduc odată cu nichelul pe catod, dar având o mobilitate mare, asigură un abundent transport de sarcini electrice. Exemple de astfel de săruri sunt: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaCl etc.

Clorurile, ajută la dizolvarea anodului de nichel, se folosesc în "băile rapide". Acestea dau însă o depunere macrocristalină de nichel, ce nu asigură o protecție bună împotriva coroziunii. De aceea sunt preferate băile pe bază de sulfat de nichel.

Pentru a se obține o structură microcristalină și uniformă a stratului de nichel depus, trebuie să se asigure multe centre de cristalizare și o creștere uniformă a cristalelor. Una dintre substanțele ce influențează favorabil acest proces este sulfatul de magneziu.

În băile industriale de nichelare se mai adaugă pentru realizarea unor performanțe superioare, substanțe tampon pentru menținerea constantă a pH-ului, substanțe tensioactive și uneori oxidanți, pentru reducerea porozității stratului de nichel, precum și adaosuri de luciu, care asigură depunerea nichelului în "văi" creând o suprafață netedă.

Compoziția soluției de electrolit va fi:

- 68 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sursa de nichel,**
- 8 g NH_4Cl , depolarizant și sare de conducere,**
- 24 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pentru depunere microcristalină,**
- 2 g H_3BO_3 pentru o mai bună calitate a depunerii.**

Acestea se dizolvă mai întâi în 0,3 l apă, după care se completează volumul la 0,5 litri.

Densitatea de curent. O noțiune importantă în tehnologia galvanizării este densitatea de curent, D_c , prin care se înțelege numărul de amperi ce străbat unitatea de suprafață a obiectului supus galvanizării. Notând cu I intensitatea în amperi (A) și cu S suprafața obiectului supus galvanizării, în dm^2 , se obține:

$$D_c = I/S \text{ [A/dm}^2\text{]} \quad (3)$$

Calitatea depunerii depinde în mare măsură de valoarea densității de curent, aceasta având o valoare optimă pentru fiecare baie de galvanizare în parte. La densități mici de curent depunerea fiind înceată, cristalele vor crește mai mari și stratul depus va fi mat, stratul va fi moale etc. La densități mari de curent, suprafața va fi închisă la culoare (nichel negru).

Densitățile de curent optime, efectele variației temperaturii, precum și alte defecțiuni ale băilor de galvanizare se pot cerceta cu ajutorul celulei Hull.

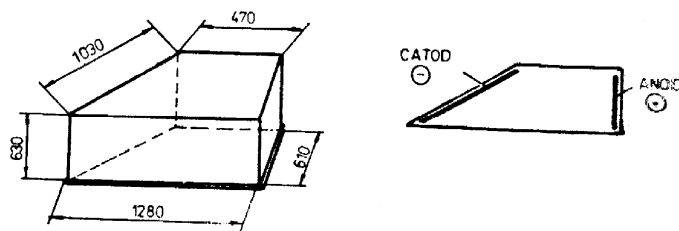


Fig. 1 Celula Hull

Celula Hull, figura 1 este un instrument simplu ce permite determinarea densității optime de curent la o temperatură dată dintr-o singură determinare, pentru o baie de o anumită compoziție. Aceasta este o mică cuvă având capacitatea de circa 300 ml cu o formă trapezoidală, fiind confecționată din sticlă sau masă plastică.

Corelația dintre intensitatea curentului, în amperi și densitatea de curent, D_c , în funcție de lungimea plăcii catodice etalon (măsurată pe o singură față) este prezentată în tabelul 1. În cadrul prezentei lucrări de laborator nu se va determina practic densitatea de curent. Această valoare va fi comunicată de către conducătorul lucrării.

Tabelul 1. Corelația dintre intensitate și densitatea de curent în cazul celulei Hull

I [A]	Densități de curent [A/cm^2] la diferite lungimi, în cm									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5,10	3,52	2,60	1,94	1,43	1,02	0,67	0,36	0,10	0
2	10,2	7,04	5,20	3,88	2,86	2,04	1,34	0,72	0,20	0
3	15,3	10,6	7,80	5,82	4,29	3,06	2,01	1,08	0,30	0
4	20,4	14,1	10,4	7,76	5,72	4,08	2,68	1,44	0,40	0
5	25,5	17,6	13,0	9,70	7,15	5,10	3,35	1,80	0,50	0

Observând calitatea depunerii de nichel, începând cu acea parte a catodului care este apropiată de anod (0 cm), din centimetru în centimetru, până la partea cea mai îndepărtată (10 cm), se poate găsi vizual domeniul în care densitatea de curent este optimă, adică asigură o depunere lucioasă, compactă și suficient de dură.

2. Aparatură și reactivi

- Celula Hull, figura 1;
- Plăci decapate din alamă, și oțel aproximativ 40x40 mm;
- Instalația de nichelare conform figurii 2;
- Sursă de tensiune continuă;
- Lamelă de sticlă 10x10x4 cm;
- Hârtie de filtru 10x10 cm;
- Tăviță pentru probe;
- Rezistență variabilă (10Ohmi/10W);
- Ampermetru (2 A);
- Ceas cronometru;
- Anod de nichel, 65x75 mm;
- Perie pentru degresare;
- Electrolit de nichelare conform rețetei;
- Lapte de var pentru degresare;
- Soluție feroxil: (10 g $K_3[Fe(CN)_6]$ + 5 g NaCl)/l.

3. Modul de lucru

3.1. Determinarea randamentului de curent

Se realizează montajul din figura 2. Se măsoară dimensiunile probei, plăcuța de alamă și se calculează suprafața, S , în dm^2 (*atenție, sunt două fețe*). Se lustruiește proba cu hârtie abrazivă și după degresare cu lapte de var (aflat în chiuveta de la capătul mesei), se spală cu apă de la robinet și cu apă distilată. Se usucă prin tamponare cu un material absorbant după care se cântărește și se determină masa inițială (m_1). Se calculează intensitatea de curent I , necesară nichelării, ținând cont de densitatea de curent, $D_c = 0,5 \text{ A/dm}^2$ și de suprafața probei. Se scufundă proba din alamă, în baie și se reglează cât mai repede, cu ajutorul reostatului cu cursor, curentul la valoarea calculată și totodată se notează timpul începerii experienței. Se menține constantă valoarea curentului, prin reglare periodică, cu ajutorul reostatului. După 15 minute se scoate proba, se spală, se usucă, se recântărește și se notează masa finală (m_2).

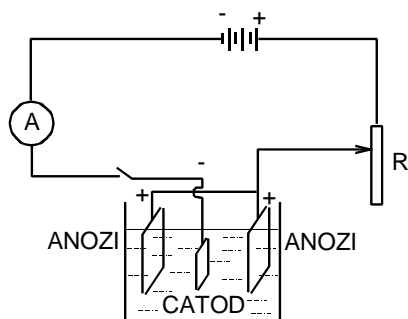


Fig. 2 Schema electrică a băii de nichelare

3.2. Determinarea porozității stratului de nichel

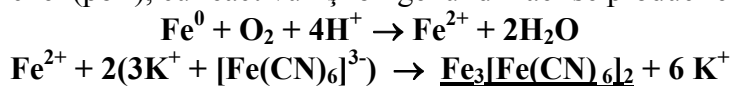
Atunci când stratul de nichel depus este prea subțire, acesta nu acoperă bine oțelul și prezintă porozitate. Dacă nichelarea se face pe o tablă de oțel lustruită, între grosimea stratului și numărul porilor pe dm^2 din stratul de nichel există următoarea corelație:

Grosimea stratului [μm]	Număr de pori/ dm^2
5	10
10	5
15	2
20	1
30	0,5

Un strat de nichel de grosime mai mică de $6 \mu\text{m}$, practic nu are nici o valoare protectoare. Pentru obiectele nichelate, expuse aerului și umidității se prescrie o grosime a stratului de nichel de cel puțin $40\text{-}50 \mu\text{m}$.

Pentru determinarea porozității se folosește același montaj, figura 2. Drept catod se va lua proba, o placă de oțel, căreia i se calculează suprafața (*atenție, sunt două fețe*), intensitatea de curent I , necesară nichelării ($D_c = 0,5 \text{ A/dm}^2$). Proba, se șlefuieste bine cu hârtie abrazivă, se degresează cu lapte de var, se spală cu apă de la robinet și apă distilată se usucă și se introduce în baia de nichelare timp de 20 minute. (*Atenție proba de oțel nu se cântărește.*)

Între timp se va lua o bucată de hârtie de filtru ($10 \times 10 \text{ cm}$), se împarte în suprafețe egale de $1 \times 1 \text{ cm}$, se îmbibă cu reactivul feroxil și se fixează pe lamela de sticlă. După electroliză, proba se spală cu apă de la robinet, apă distilată, se usucă și se pune în contact cu hârtia de filtru de pe lamela de sticlă, timp de 1 minut. În locurile neacoperite de nichel (pori), cu reactivul și oxigenul din aer se produc reacțiile:



Complexul format - fericianura feroasă - de colorație albastră va indica, acolo unde apare pe hârtia de filtru, prezența unor pori.

4. Prelucrarea datelor

a. Calculul cantității de nichel depuse și a randamentului de curent.

Se calculează masa reală de nichel depusă (practică, m_p):

$$m_p = m_2 - m_1 \quad (4)$$

Masa teoretică de nichel, care ar trebui să se depună, se calculează după legea lui Faraday:

$$m_t = (E_{Ni} \cdot I \cdot t) / F \quad (5)$$

unde: E_{Ni} - echivalentul gram al nichelului, $E_{Ni} = A_{Ni}/2$; $A_{Ni} = 58,69$;

I - intensitatea curentului [A];

t - timpul [s];

F - numărul lui Faraday ($F = 96500 \text{ C} = \text{A} \cdot \text{s}/\text{echiv.}$).

Datorită proceselor secundare ce nu pot fi în întregime evitate, degajarea de hidrogen, desprinderi ale cristalelor etc., apare și o pierdere de energie în raport cu procesul dorit. Această pierdere se urmărește, în practică, prin **randamentul de curent**, exprimat în procente, care este raportul dintre cantitatea de nichel depusă (m_p), (sau orice alt metal) și cea calculată teoretic (m_t) cu ajutorul formulei lui Faraday:

$$\eta_c = m_p \cdot 100 / m_t \quad (6)$$

b. Porozitatea plăcuței de oțel se determină făcând media numărului de puncte de colorație albastră, pe cm^2 , apărute pe hârtia de filtru pentru cel puțin patru dintre suprafețele delimitate.