

PINNOITUSKEMIA

Sähkökemiallinen pari

Kun kaksi eri metallia upotetaan vesiastiaan joka sisältää suoloja veteen liuenneina muodostuu virtapiiri jonka jännite riippuu metallien välisistä jalommuuseroista.

Katso opetusvideo:

<https://opetus.tv/kemia/ke4/sahkokemia/>

Kemiallisella parilla saatava jännite riippuu metallien jännite-erosta galvaanisessa sarjassa.

Taulukko 1. Metallien galvaaninen sarja

METALLI	JÄNNITE U (V)
Au	1,5
Ag	0,8
Hg	0,79
Cu	0,34
H	0,00
Pb	-0,13
Sn	-0,14
Fe	-0,44
Zn	-0,76
Al	-1,66
Mg	-2,34
Na	-2,71
Ca	-2,87
Ba	-2,90
K	-2,92
Li	-3,05

Esimerkiksi jos metalleina ovat kupari ja sinkki niin saatava jännite voidaan laskea vähentämällä jalomman metallin normaalipotentialiarvosta epäjalomman arvo.

Huom! Etumerkit pitää aina huomioida. Tässä tapauksessa saatava jännite on:

$$0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +1,1 \text{ V}$$

(Etumerkistä : - tulee +)

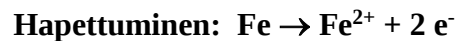
Metallien normaalipotentialiarvot ovat suhteellisia arvoja vedyn normaalipotentialiin nähden, jonka arvo on nolla. Arvoltaan negatiiviset metallit voivat pelkistää vetyä kaasuksi.

Hapettuminen ja pelkistyminen

Hapettuminen on elektronien luovuttamista ja pelkistyminen elektronien vastaanottamista. Hapettumis- ja pelkistymisreaktiot tapahtuvat aina yhtä aikaa, eivät yksinään, eli jos jokin aine hapettuu toisen on pelkistytävä. Hapettava aine toimii pelkistimenä ja pelkistävä aine hapettimena.

Epäjalompi metalli kykenee pelkistämään (saostamaan) jalomman metallin. Esim. kun kuparisulfaattiliuokseen pudotetaan rautanaula, niin kupari pelkistyy (saostuu naulan pintaan) ja rauta hapettuu (osa naulan raudasta liukenee veteen ionimuodossa).

Reaktiot:



Jos taas rautasulfaattiliuokseen pudotetaan kuparinaula niin hapettumis-pelkistymisreaktioita ei tapahdu, koska rauta ei hapeta kuparia, koska se on kuparia epäjalompi.

Jalommuus voidaan todeta galvaanisen sarjan taulukosta. Mitä suurempi jännitearvo, sitä jalompi metalli on.

Metallin saostaminen toisen metallin avulla

Kuten edellisissä tehtävissä huomattiin metalleja voidaan saostaa niitä epäjalompien metallien avulla. Esimerkiksi vedessä ionimuodossa (liuenneena) olevia jalometalleja voidaan saostaa pois vedestä sinkkijauheen avulla, koska sinkki on jalometalleja selvästi epäjalompi.

Jalometalli muodostaa tällöin sakan astian pohjalle ja sakka voidaan suodattaa pois vedestä. Ilmiötä käytetään laajasti hyväksi metallien jalostuksessa ja jalometallien talteenotossa, sekä jätevesien puhdistuksessa. Kuparia voidaan saostaa raudan pintaan upottamalla rautakappale kuparisulfaattiliuokseen, koska tällöin liuoksessa oleva metalli on jalompaa.

Jos kuitenkin halutaan saostaa sinkkiä raudan pinnalle (sähkösinkitys) ei saostaminen onnistu upottamalla rautakappaletta sinkkiä sisältävään vesiliuokseen, koska sinkki on rautaa epäjalompi.

Elektrolyysi

Elektrolyysiä voidaan käyttää moneen eri käyttötarkoitukseen joita ovat mm:

1. Vedyn ja hapen valmistus vedestä

Vetyä ja happea voidaan valmistaa vedestä sähkövirran avulla. Saatua vetyä voidaan käyttää mm. polttoaineena. Prosessi kuluttaa enemmän energiaa kuin mitä vedyn poltolla voidaan saada aikaan, joten tästä ei ikiliikkujaksi ole.

Katso opetusvideo:

<https://opetus.tv/kemia/ke4/sahkokemia/>

2. Metallin puhdistaminen

Elektrolyysin avulla puhdistetaan käyttömetalleja metallinjalostusteollisuudessa. Mm. kupari ja alumiini ovat elektrolyysin avulla puhdistettuja metalleja. Metallin puhdistaminen elektrolyysin avulla kuluttaa paljon sähköä, minkä vuoksi näin puhdistetut metallit ovat kalliita.

Katso opetusvideo:

<https://opetus.tv/kemia/ke4/sahkokemia/>

3. Pinnoitus metallilla

Elektrolyysin yleinen käyttökohde on sähkösaostuspinnoitus. Pinnoitus voidaan tehdä sellaisen pinnan päälle joka johtaa sähköä. Yleisiä sähkösaostuspinnoituksia ovat mm:

- Sinkitys
- Nikkelöinti
- Kromaus
- Hopeointi
- Tinaus
- Kultaus

Sähkösaostuksessa tapahtuu samanaikaisesti hapettumis- ja pelkistymisreaktioita. Hapettumisreaktiot tapahtuvat pääosin anodilla ja pelkistymisreaktiot katodilla.

Yleisin hapettumisreaktio on metallisen anodin liukeneminen elektrolyyttiin, jolloin metalli liuetessaan muuttuu kiinteästä muodosta ionimuotoon. Elektrolyyttiin liuennut metalli pelkistyy katodilla, jolloin se saostuu sen pintaan.

Hapettumis- ja pelkistymisreaktiot saadaan aikaan tasavirtalähteen avulla, joka ”pakottaa” reaktiot liikkeelle. Tasavirtalähteen avulla elektronit kulkevat anodilta katodille johtimia pitkin. Pinnoituksessa tarvittavat virtamäärät ovat varsin suuria, mistä johtuen tarvitaan suuritehoisia virtalähteitä. Käytettävä jännite on matala, yleensä muutamia voltteja.

Elektrolyytissä kulkevat ionit ovat virrankuljettajia, joten sähkövirta kulkee piirissä myötäpäivään (sähkövirran suunta on vastakkainen elektronien suuntaan nähden).

Pinnoitusmenetelmästä riippuen anodilla ja katodilla tapahtuu myös sivureaktioita, kuten hapen ja vedyn kehitystä, keraaostumista (kylvyssä olevat vieraat metalli-ionit saostuvat pinnoitemetallin mukana pintaan) ja muita reaktioita. Joissakin pinnoitusmenetelmissä ei käytetä liukenevia anodeja vaan metalli-ionit liuotetaan elektrolyyttiin . Näin mm. alkalisessa sähkösinkityksessä (WinNova).

Saostuvan metallin määrä

Saostuvan metallin määrä riippuu Faradayn lain mukaan käytetystä virrasta, käytetystä ajasta, metallin hapetusluvusta ja Faradayn vakioista.

Faradayn laki:

$$n = \frac{I \times t}{z \times F}$$

jossa

n = saostuvan metallin määrä (mol)

I = sähkövirta (A)

t = saostukseen käytettävä aika(s)

z = metalli-ionin hapetusluku (ionin varaus kylvyssä, paljas luku ilman yksikköä)

F = Faradayn vakio (96485 As/mol)

Edellä oleva Faradayn-lain kaava antaa tuloksen mooleina, joka olisi lopullisessa vastauksessa muutettava grammoiksi. Koska toisaalta ainemäärän kaava on:

$$n = \frac{m}{M}$$

Kaavat yhdistämällä saadaan Faradayn-laki muotoon:

$$m = \frac{I \times t \times M}{z \times F}$$

Kaavassa esiintyvä M (atomimassa) saadaan alkuaineiden jaksollisesta järjestelmästä. Kaavaa muokkaamalla voidaan halutessa muuntaa niin, että voidaan laskea tarvittavaa aikaa, virtaa tai ampeeritunteja.

Sähkösaostuskylpy

Sähkösaostuskylpy toimii metalli-ionien kuljettajana anodilta katodille tai kylvystä suoraan katodille silloin kun käytetään liukenematonta anodia.

Kylvyn yleinen koostumus veden lisäksi on:

1) Saostettavaa metallia ioni-muodossa

2) Happo tai emäs joka pitää pH:n sellaisella alueella että metalli-ionit voivat olla kylvyssä ionimuodossa. Hapoilla ja emäksillä voi kylvyissä olla myös muita tehtäviä.

3) Kompleksin muodostajat, joiden avulla metalli-ionit pysyvät kylvyssä sellaisessa muodossa, että ne voivat siirtyä kylvystä katodille ja saostua siellä metalliseen muotoon.

4) Kiiltolisät, joiden avulla metallipinnoitteelle saadaan korkea kiilto. Ilman kiiltolisiä pinnoitteista tulisi enemmän tai vähemmän himmeitä.

Sähkösaostuspinnostusten alkuaikoina kiiltolisiä ei ollut käytössä, jolloin pinnoitteista tuli himmeitä ja niitä kiillotettiin mekaanisin menetelmin, mikä oli varsin työlästä. Kiiltolisien kehityksen myötä pinnoitteista saadaan korkeakiiltoisia ilman mekaanista kiillotusta.

Kiiltolisät jaetaan primäärisiin ja sekundäärisiin kiiltolisiin. Primäärisen kiiltolisän tehtävänä on antaa kylvyille ”perusedellytykset muodostaa kiilto sekundäärisen kiiltolisän avulla”. Sekundäärinen kiiltolisä antaa pinnoitteelle korkean kiillon.

Kiiltolisät, lähinnä sekundäärinen kiiltolisä, kuluu kylvystä sitä mukaa kuin kylvyllä pinnoitetaan, minkä vuoksi sitä on lisättävä kylpyyn käytön mukaan. Paras tapa seurata kylvyn käyttöä on laskea käytettyjä ampeeritunteja. Ampeerituntien seuranta voi

olla automatisoitua, jolloin myös kiiltolisien lisäys voidaan automatisoida annostelupumpuille. Toisaalta käytettyjä ampeeritunteja voidaan seurata kertomalla käytetty virta ajalla.

Esim. 200 A virralla pinnoitetaan 20 min. Käytetty ampeerituntimäärä on:

$$Ah = \frac{200 A \times 20 \text{ min}}{60 \text{ min} / h} = 66,7 Ah$$

Kiiltolisien määrän seuraaminen on tärkeää, koska niiden määrän analysoiminen kylvystä on usein vaikeaa tai mahdotonta.

5) Muut aineet, kuten pinta-aktiiviset aineet

Virrantiheys sähkösaostuksessa

Sähkösaostuksessa käytettävän virta määräytyy:

- a) Pinnoitettavien kappaleiden pinta-alasta
- b) Pinnoituksessa käytettävästä virrantiheydestä (A/dm²).

Pinnoituksessa käytettävä virrantiheys riippuu mm. seuraavista tekijöistä:

- Pinnoitusprosessista itsestään
- Kylvyn tyypistä ja väkevyydestä
- Sekoituksesta ja lämpötilasta
- Kylvyn lisäaineista
- Kappaleiden muodosta

Virrantiheys ei ole pinnoituksessa kappaleen pinnoilla kauttaaltaan sama, vaan keskimääräinen arvo. Virrantiheysero pinnoitettavan kappaleen eri kohdissa voi olla hyvin suuri. Tällöin niihin kohtiin joissa virrantiheys on suuri tulee paljon pinnoitetta

ja niihin joissa virrantiheys on pieni tulee vähän pinnoitetta.

Virrantiheyteen vaikuttavia tekijöitä

Virrantiheys on suurin anodia lähimpänä olevissa kohdissa, terävissä huipuissa ja kappaleen reunoilla

Vastaavasti virrantiheys on pienin niissä osissa jotka ovat kauimpana anodeista, naarmujen pohjalla, syvennyksissä ja kappaleiden keskiosissa. Kappaleiden sisäosiin ei muodostu virrantiheyttä kuin hieman reunoihin, mistä johtuen kappaleet eivät yleensä pinnoitu sisäosistaan.

Pinnoitusvirran laskeminen

Koska pinnoituksessa on keskimääräinen virrantiheys oltava riittävällä tarkkuudella oikea on pinnoittajan pystyttävä laskemaan pinnoitettavien osien pinta-alat. Käytettävä pinnoitusvirta määräytyy siis pinnoitettavien tuotteiden pinta-alojen perusteella.

Virtahyötysuhde

Virtahyötysuhteella tarkoitetaan sitä, miten suuri osa käytetystä sähkövirrasta on mennyt pinnoitteen saostamiseen ja miten suuri osa sivureaktioihin, kuten vedynkehitykseen.

Eri pinnoitusprosesseilla on toisistaan hyvin poikkeavat virtahyötysuhteet.

Esim. kromauksessa hyötysuhde voi olla huono (alle 20 %) ja sinkityksessä hyvä (yli 80 %).

Eli jos Faradayn- lain avulla laskemalla on saatu tulos että metallia saostuu 50 g, mutta hyötysuhde onkin vain 40 % , niin saostuvan metallin määrä onkin:

$$50 \text{ g} \times 0,4 = 20 \text{ g}$$