

GALVANOTEHNIKA, tehnika površinske obrade elektrokemijskim procesima i s time povezanim procesima pripreme i naknadne obrade. Iz toga se izuzimaju procesi tzv. elektrokemijske obrade (v. *Elektrokemijska obrada*, TE4, str. 393), pa se pod galvanotehnikom razumijevaju galvanotehnički postupci za formiranje (tzv. galvanskih) slojeva od jednog metala na podlogama (supstratima) od drugog materijala, koji se izvode u elektrokemijskim reaktorima (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 363). Proces formiranja galvanskih slojeva, u užem smislu, u praksi se naziva *galvaniziranjem* (*galvanizacijom*).

Najvećem i najvažnijem dijelu galvanotehničkih postupaka svrha je izradba proizvoda sa nužnim svojstvima površine koja supstrat nema. Obuhvaća galvaniziranje radi postizavanja dekorativnih učinaka i/ili određenih fizikalnih, kemijskih ili tehnoloških svojstava razmjerno tankim slojevima (npr. 0,25–1,0 μm radi dekoracije, 0,01–2,5 μm za postizavanje kemijskih svojstava). Prema grčkom *στέγνυ* stego pokrивам, *zaštićujem*, ova grana galvanotehnike odavno se naziva *galvanostegijom*, a u novije vrijeme zbog toga što su procesi koje obuhvaća najvećim dijelom zapravo procesi platiniranja metala, pod utjecajem terminologije anglosaskih zemalja sve više *elektroplatiniranjem*.

Analogni je, prema grčkom *πλασσω* plasо oblikujem od *tvar*, osobito za galvanotehničke procese dobivanja proizvoda od debljih galvanskih slojeva (obično do 6 mm, a i više), najčešće pomoću modela koji se uklanjaju nakon galvanizacije, nastao termin *galvanoplastika* i njegov suvremeniji sinonim *elektroformiranje* (*elektrooblikovanje*).

Razlike galvaniziranja u elektroplatiniranju i elektroformiranju nisu načelne, elektrokemijske prirode, pa se u oba ta područja galvanotehnike upotrebljavaju elektrokemijski reaktori s načelno jednakim procesima. Reaktor nužan za ove procese elektrokemijski je sustav s izraskom kao katodom, otopinom (elektrolitom, u širem značenju tog naziva, koji se upotrebljava u praksi) tvari koja se razlaže elektrodnom reakcijama (elektrolita, u strožem značenju tog naziva) obično u vodi, rijetko u drugim otapalima, i prikladnom anodom.

U nastavku se termin *elektrolit* upotrebljava samo u navedenom strožem značenju, a za otopinu elektrolita upotrebljava se iz prakse uzeti izraz *kupka* (*kupelj*). Pri upotrebi termina elektrolit u ovom značenju treba imati na umu još i to da se kupkama najčešće dodaju i drugi elektroliti koji ne sudjeluju u elektrodnom reakcijama. O tim drugim elektrolitima u nastavku se što je moguće dosljednije govori kao o *sredstvima* za ovu ili onu svrhu (npr. za povećanje vodljivosti).

Galvanotehnički procesi u talinama elektrolita skoro i nisu poznati. U posljednje se vrijeme navode neki od njih za platiniranje u tehnici proizvodnje tranzistora.

Za rezultat galvaniziranja u elektroplatiniranju i elektroformiranju bitan proces je *katodno taloženje*. Da bi se ono moglo kontinualno odvijati u stanovitom stacionarnom režimu, među ostalim, mora se održavati i koncentracija elektrolita u kupki. Najčešće se to postiže istovremenim otapanjem anode građene od metala kojim se galvanizira (*anodnim otapanjem*). No, kad se iz nekog razloga upotrebljavaju anode koje se ne otapaju, otopini se povremeno sistematski ili stalno dodaje elektrolit. Te dvije metode održavanja koncentracije elektrolita u kupki u galvanotehnički ponekad se i kombiniraju.

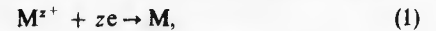
Zbog toga što su to procesi na kojima se zasniva i elektrolitičko dobivanje i rafinacija metala, galvanotehnika se ponekad promatra i kao grana elektrometalurgije. Međutim, galvanotehnički procesi razlikuju se od elektrometalurških time što iscrpak i čistoća slojeva nisu najvažniji u galvanizaciji, već se pri tome postavlja niz teže zadovoljivih zahtjeva. Skoro uvijek galvanski slojevi moraju biti fine, sitnozrnaste strukture, homogeni i čvrsti, treba da se dadu lako polirati, moraju biti jednolične debljine i, pri elektroplatiniranju, dobro prijanjati na podlogu. Dakako, za to su osobito mjerodavni procesi kristalizacije koji se odvijaju za vrijeme galvaniziranja. Međusobno djelovanje ovih i elektrokemijskih procesa katodnog taloženja pri galvaniziranju u elektroplatiniranju i elektroformiranju toliko je isprepletano da se oni ne mogu promatrati odvojeno jedni od drugih. Zbog toga se za katodno taloženje galvanskih slojeva u suvremenoj tehnologiji sve više upotrebljava naziv *elektrokristalizacija*.

Osim elektroplatiniranja i elektroformiranja u područje galvanotehnike ubrajaju se ponekad i operacije u kojima se za proizvod bitni procesi odvijaju na anodi, a procesi na katodi samo su nužno prateći. Pri tome se ne radi o anodnom otapanju, već o stvaranju filma specijalnih svojstava (prvenstveno kemijski otpornog, često i s porozitom prikladnim za apsorpciju naliča, bojila itd.) od spojeva (većinom oksida, soli) metala anode, koja je u tom slučaju izradak, na njenoj površini. Iako manje brojni, ti tzv. postupci anodizacije vrlo su važni za suvremenu zaštitu od korozije (v. *Korozija*).

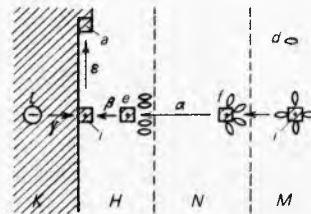
Teorija procesa galvanotehnike zasniva se na zakonima elektrokemije. Osim toga, za vladanje procesima galvanotehnike

potrebno je još i poznavanje mehanizma elektrokristalizacije i pojava koje nastupaju tamo gdje je kupka složenija, npr. kao pri galvaniziranju pomoću kompleksnih soli, slitinama s pomoću soli dvaju ili više metala kao elektrolitima, uz upotrebu različitih dodataka kupki.

Elektrokristalizacija iz iona jednog metala. Prema navedenoj definiciji elektrokristalizacije pod elektrokemijskim udjelom ovih procesa treba razumijevati sve elementarne procese koji se odvijaju od početka migracije solvativiranog iona metala iz glavne mase kupke do njegove elektronacije u električki neutralni atom :



gdje je M kemijski simbol metala, z valencija njegovog iona, a e elektron. Dakako, ta bruto reakcija nimalo ne opisuje pojedinosti koje treba poznavati. Za to može poslužiti shema na sl. 1, koja prikazuje jednu od teoretskih predodžbi mehanizma elektrokristalizacije, gdje je $z = 1$.



Sl. 1. Shematski prikaz mehanizma elektrokristalizacije. M glavna masa kupke, N katodni sloj, H Helmholtzov sloj, K katoda, i ion, d molekula vode (dipol), e elementarni naboj, a električki neutralni atom, α orijentacija molekula vode u hidratnoj ljusci solvativiranog iona, β dehidratacija, γ elektronacija, ϵ površinska difuzija i ugradnja u kristalnu rešetku

Strogo uzeti, ta migracija nije uvijek čisti elektrokemijski proces, jer se gibanje iona, barem u glavnoj masi kupke, do granice međufaznih područja u neposrednoj blizini elektroda u stvarnim elektrokemijskim reaktorima odvija uz konvekciju koja može biti uzrokovana pratećim pojavama ili namjerno. Prateće pojave, npr., uzrokuju poznato laminarno, a dijelom i turbulentno strujanje uz katodu (odozdo prema gore kad je okomita) u tzv. Prandtllovom sloju, koji se formira između Nernstovog (katodnog) sloja i glavne mase kupke. Također se često pojavljuje konvekcija uzrokovana razlikama temperature. Namjerna konvekcija u kupki uzrokuje se, da bi se ublažile štetne posljedice difuzijskog prenapona.

Ipak, budući da se daleko najvažniji dio elektrokemijskih elementarnih procesa elektrokristalizacije odvija u međufaznom području, gdje nema konvekcije, može se uzeti da se sve pojave pri tome odvijaju samo pod utjecajem električnih polja. Jakosti tih polja u pojedinim dijelovima elektrokemijskog dvosloja manje-više su vrlo velike unatoč tome što su odgovarajući padovi napona razmjerno mali, jer su pojedini slojevi vrlo tanki.

Prvi od prikazanih elementarnih procesa (u području M na sl. 1), gibanje solvativiranog iona kroz glavnu masu kupke do područja katodnog sloja, dovoljno je egzaktno objašnjen izvodima ionike, povezanim s vodljivošću kupke i pokretljivošću iona. Zbog malih jakosti električnih polja u kojima se solvativirani ion na tom putu giblje, tu se mogu pretpostaviti znatnije promjene strukture ove čestice. Mjerodavni činilac ovog elementarnog procesa je električni otpor kupke, koji se prema potrebi može regulirati dodacima.

Ni u katodnom (Nernstovom) sloju električno polje nije dovoljno jako (1–10 V/cm), da bi moglo uzrokovati korjenite promjene strukture solvativiranih iona. Tu može doći samo do usmjeravanja najlabavije vezanih molekula vode u hidratnoj ljusci jer su one razmjerno jaki dipoli. U tom sloju nastaje koncentracijski prenapon, koji se zbog nepovoljnog utjecaja, ako je potrebno, suzbija konvekcijom u kupki.

Odvijanje daljih elektrokemijskih elementarnih procesa elektrokristalizacije manje je poznato i u predodžbama o tome još uvijek vladaju nesigurnost i razmimoilaženja.

Nesigurnosti se pojavljuju već pri objašnjavanju gibanja solvativiranog iona kroz difuzni dio Sternovog dvosloja (strogo uzeto, to je trostoj: Helmholtzov dvosloj i Gouy-Chapmanov sloj), jer već prema jakosti hidratacijskih sila u toj čestici pri tome mogu nastupiti različite pojave. Npr. električno polje u tom području (10^4 – 10^5 V/cm) već je dovoljno jako da uzrokuje potpunu orijentaciju molekula vode u hidratnoj ljusci, pa se pri tome najveći broj iona može desolvatizirati, ali postoje neki koji vežu svoje hidratne ljuske toliko jakim silama da ostanu i dalje, barem djelomično solvativirani (npr. kationi skupine željeza).

Ipak Sternov model strukture tog područja dopušta da se to razmatranje pojednostavi zanemarivanjem pojava u difuznom dijelu. To se može učiniti zato jer je pri koncentracijama elektrolita koje obično dolaze u obzir u galvanotehnički utjecaj Gouy-Chapmanovog sloja malen ili nikakav. Pretpostavlja se da u vanjsku plohu Helmholtzovog dvosloja dospjeva još uvijek solvativirani kation.

Nesigurnosti predodžbi elementarnih procesa pri gibanju iona kroz Helmholtzov dvosloj još su veće. Sigurno je samo da se već odmah na početku tog gibanja ion sasvim dehidratira, jer je u tom području električno polje vrlo jako ($10^6 \dots 10^7$ V/cm). Postoje dvije predodžbe mehanizma elementarnih procesa na tom putu. Prema jednoj (mehanizmu A) desolvatizirani ion metala trebao bi se gibati unutar vanjske plohe Helmholtzovog dvosloja dok ne dospije nasuprot nekog aktivnog položaja površine katode i zatim, stupajući u reakciju elektronacije, proći kroz taj dvosloj. Prema drugoj (mehanizmu B), ion metala trebao bi najprije proći kroz Helmholtzov dvosloj i zatim, stupajući u reakciju elektronacije, adsorbirati se na površini katode. Prema ovom mehanizmu treba uslijediti površinska difuzija atoma metala do jednog od spomenutih položaja, što je već, barem najvećim dijelom, kristalizacijski proces.

Gibanje iona u vanjskoj plohi Helmholtzovog dvosloja, usprkos vrlo jakom električnom polju koje ga privlači katodi, teško se može objasniti. Predodžba o difuziji električki neutralnog atoma po površini katode prema mehanizmu B prihvatljivija je, jer na to električno polje nema tolikog utjecaja. Ipak neka gledišta koja su u skladu s krivuljama struja-napon procesa podupiru mehanizam A. Stanovita kristalografška gledišta podupiru mehanizam B, druga ga čine manje vjerojatnim.

Poteškoće pri stvaranju predodžbi o kristalizacijskim procesima elektrokristalizacije nastaju prvenstveno zbog toga što su poznati zakoni formiranja kristala metala izvedeni isključivo na temelju promatranja skrtnjavanja talina i kondenzacije iz plinskih faza, i pitanje je da li su primjenjivi u uvjetima elektrokristalizacije. Pri tome, naime, osim sila kristalne rešetke djeluju još i privlačne elektrostatske sile, a proces se odvija u specifičnoj sredini, obično kristalizaciji stranih, kontaktno adsorbiranih čestica koje mogu uzrokovati inhibiciju. Inhibicija se često namjerno uzrokuje dodavanjem inhibitora, tvari koje ometaju kristalizaciju sprečavanjem rasta kristala, tako da se proces odvija u smjeru stvaranja novih klica kristalizacije. Dakako, s jačanjem inhibicije raste i utrošak energije za kristalizaciju, a to se očituje povećavanjem prenapona (za tzv. *kristalizacijski prenapon*).

Jedan, zanemarivanjem utjecaja koncentracijskog prenapona, pojednostavnjeni izraz za matematički opis rada kristalizacije potrebnog za nastajanje trodimenzionalne kristalne klice, izveden iz spomenutih zakona u uvjetima elektrokristalizacije, jest

$$A_k = \frac{4\omega\sigma^3 v^2}{3n_i^2 [z_i F (\Delta\Psi_{rcc} - \Delta\Psi_{ik})]^2}, \quad (2)$$

gdje je ω geometrijski faktor kristalnog oblika, σ specifična slobodna površinska energija, v atomski volumen kristalizirajuće faze, n_i broj molova, z_i valencija iona metala, F Faradayeva konstanta, $\Delta\Psi_{rcc}$ ravnotežni galvanski napon na zamišljenom, beskonačno velikom kristalu metala, $\Delta\Psi_{ik}$ galvanski napon na kristalnoj klici kad struja teče.

Odatle slijedi da klice kristalizacije nastaju to lakše što je veći prenapon metala (to je i poznato iz prakse). Također je odatle, s obzirom na to da inhibitori povećavaju prenapon metala, objašnjivo zašto inhibitori djeluju u smjeru nastajanja sitnozrnaste strukture galvanskih slojeva. U istom smjeru mora djelovati i svojstvo inhibitora da smanjuju slobodnu površinsku energiju (sa trećom potencijom).

To je svojstvo također razlogom što ovaj izraz ne vrijedi tamo gdje je inhibicija slaba. (Tada inhibicija ne može uzrokovati veliku energiju aktivacije koju zahtijeva stvaranje trodimenzionalnih klica kristalizacije, pa nastaju grubokristalinični slojevi.) Također se ovaj izraz ne može upotrijebiti pri većim gustoćama struje, jer se tada ne smije zanemariti utjecaj koncentracijskog prenapona.

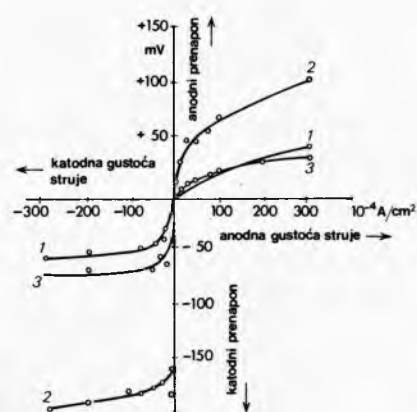
Zbog važnosti prenapona elektrokristalizacije u galvanotehnici se metali koji služe za galvanske slojeve dijele na metale koji elektrokristaliziraju uz male, i one koji to čine uz velike smetnje, pa su im i prenaponi elektrokristalizacije mali, odnosno veliki, i na sve ostale metale.

Metali s malim prenaponom elektrokristalizacije (npr. olovo, kositar, kadmij) imaju vrlo malu površinsku energiju. Zbog toga su im tališta niska, latentna toplina taljenja i moć adsorpcije male, malo su osjetljivi prema inhibitorima, imaju velike struje izmjene i od njih izrađene elektrode slabo su polarizabilne, te su sklorni stvaranju grubozrnih galvanskih slojeva.

Metali s velikim prenaponom elektrokristalizacije imaju suprotna svojstva od metala s malim prenaponom. (Osim prema inhibitorima osjetljivi su i prema katalitičkim otrovima.) Najvažniji među njima jesu oni iz skupina željeza i platine.

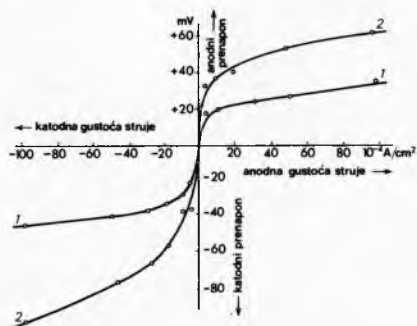
Ostali metali važni za galvanske slojeve imaju svojstva između ovih dviju krajnosti. Već prema stupnju inhibicije, pri elektrokristalizaciji oni su manje ili više sklorni rastu kristala, odnosno stvaranju novih klica kristalizacije. Takvi su npr. cink, srebro i bakar.

Analiza katodnih grana krivulja struja-napon. Eksperimentalni podaci o međusobnoj zavisnosti gustoće struje j i prenapona η na elektrodama sustava u kojem se odvija neka elektrokemijska reakcija u praksi se obično prikazuju kao na sl. 2 i 3. Pri tome se smjerovi koordinatnih osi nadnesno i nagore od ishodišta uzimaju za pozitivne, a oni nalijevo i nadolje za negativne. (Tada točke koje odgovaraju odmjerenim i predznacima (prema konvenciji smjera struje) označenim vrijednostima j i η pojedinih stanja dospijevaju u prvi kvadrant kad prikazuju stanja na anodi, a u treći kad prikazuju stanja na katodi.) Spajanjem tih točaka dobivaju se tzv. *krivulje struja-napon*.



Sl. 2. Krivulje struja-napon elektrolitičkog taloženja i otapanja cinka s kiselim otopinama elektrolita (0,5 mol soli i 0,1 val kiseline u 1 l otopine) na 25°C: 1 krivulja kad je sol ZnCl₂, 2 kad je sol Zn(ClO₄)₂, 3 kad je sol ZnCl₂ i Zn(ClO₄)₂

Da bi bile jednoznačne funkcije, krivulje struja-napon morale bi biti stacionarne. Međutim, one to nisu, čak ni onda kad se mjerenja potrebna za njihovo dobivanje izvode nakon isteka vremena (računajući od zatvaranja strujnog kruga) koje bi trebalo biti dovoljno za uspostavu stacionarnog odvijanja procesa. (U nekim slučajevima to je vrijeme prijelaza nakon kojega gustoća struje doseže graničnu veličinu.) I nakon toga prisutnu zavisnost njihovog položaja od vremena treba na prvom mjestu pripisati stalnim promjenama veličine i aktiviteta površine elektroda. Zbog toga krivulje struja-napon mogu se dobiti samo uz stanovito rasipanje.

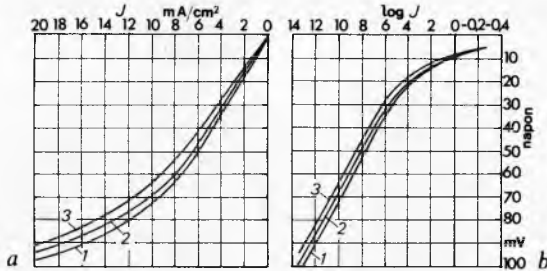


Sl. 3. Krivulje struja-napon elektrolitičkog taloženja i otapanja kadmija s Cd(ClO₄)₂ kao elektrolitom: 1 bez inhibitora, 2 s inhibitorom (želatonom)

Položaj i oblik krivulja struja-napon odslikavaju niz pojedinih elektrodnih procesa. Tako se iz položaja krivulja na sl. 2 može zaključiti da je utjecaj inhibicije različit, već prema tome kakav je anion elektrolita. Npr., dok je inhibicija što ju na katodi uzrokuju anioni Cl⁻ razmjerno slaba, inhibicija što ju uzrokuju

anioni ClO_4^- razmjerno je jaka, pa je i polarizabilnost katode u drugom slučaju mnogo veća. Iz položaja krivulja na sl. 3 može se zaključiti koliko je velik utjecaj kupki dodanog inhibitora na uvjete elektrokristalizacije.

Na temelju oblika katodnih grana krivulja struja-napon mogu se često izvoditi zaključci o vrsti mjerodavnog elementarnog procesa. Tako je to npr. za krivulje prikazane na sl. 4a i nakon transformacije koordinata u polulogaritamski sustav (sl. 4b).



Sl. 4. Krivulje struja-napon elektrokristalizacije bakra iz kisele otopine bakar-sulfata ($n\text{CuSO}_4$, $n\text{H}_2\text{SO}_4$) na 22°C : a u koordinatnom sustavu $j, \Delta V$; b u koordinatnom sustavu $\log j, \Delta V$; 1, 2 i 3 krivulje dobivene rasipanjem rezultata mjerenja

Budući da je glavna točka krivulja sa sl. 4b linearna, ovisnost se prenapona o gustoći struje smije prikazati izrazom

$$\eta = a - b \log j, \quad (3)$$

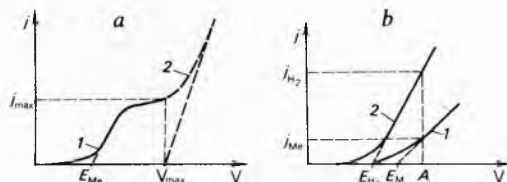
gdje su a i b konstante. Kako taj izraz nije ništa drugo nego specijalni slučaj Butler-Volmerove jednadžbe, poznat kao *Tafelova jednadžba*, zaključuje se da je tada mjerodavni elementarni proces prolaz iona kroz elektrokemijski dvosloj, a prenapon je aktivacijski.

Često se nalaze i oblici krivulja koji su u skladu s linearnom ovisnosti prenapona o gustoći struje. U tom slučaju zaključiti su manje sigurni, jer to mogu biti posljedice kako djelovanja velikih kristalizacijskih prenapona, tako i velikih prenapona gibanja iona unutar vanjske plohe Helmholtzovog dvosloja. Novija istraživanja podupiru vjerojatnost da je tada mjerodavni proces prolaz iona kroz taj dvosloj.

Razmjerno rijetko nalaze se i oblici krivulja struja-napon koji su u skladu s linearnom ovisnosti recipročne vrijednosti kvadrata prenapona $1/\eta^2$ o $\log j$. Ovaj oblik krivulja struja-napon karakterističan je za elektrokristalizaciju pri kojoj je kristalizacijski prenapon velik zbog toga što je elementarni proces ugrađivanja u kristalnu rešetku toliko ometan da je najsporiji i odvija se u smjeru nastajanja novih klica kristalizacije, dakako, uz utrošak razmjerno velike količine energije.

Elektrokristalizacija uz dvije ili više elektrokemijskih reakcija (na složenim katodama). Opisani procesi elektrokristalizacije na jednostavnim katodama su rijetki. Već i oni, pri kojima je elektrolit jednostavna sol metala, najčešće se odvijaju uz manji ili veći utjecaj katodnog izlučivanja vodika različitim reakcijama elektronacije, već prema tome da li je kupka kisela ili bazična, što smanjuje iskorištenje struje.

To nije tako samo onda kad je napon razlaganja metala znatno manje katodan od napona razlaganja vodika na katodi od tog metala, tj. kad je tu metal znatno plemenitiji od vodika (što je određeno elektrokemijskim naponskim nizom – v. *Baterija*, TE1, str. 687), a takvih je malo. To je prikazano dijagramom na sl. 5a, gdje je V katodni napon, a j gustoća katodne struje.



Sl. 5. Krivulje struja-napon izlučivanja metala: a s velikim pozitivnim standardnim potencijalom, b s malim negativnim standardnim potencijalom; 1 krivulja izlučivanja metala, 2 krivulja izlučivanja vodika

Očito je da se elektrokristalizacija u tom slučaju može izvoditi u području (određenom razlikom napona E_M razlaganja metala i napona V_{max} , koji odgovara naponu razlaganja vodika, i nekom maksimalnom gustoćom struje j_{max}) dovoljno prostranom da se proces može lako voditi bez izlučivanja vodika. Međutim, izlučivanje se vodika teško može izbjeći, već u slučaju kad elektrokristaliziraju od tih manje plemeniti, ali od vodika još uvijek plemenitiji, metali.

Izuzevši katodno taloženje aluminija iz otopine elektrolita u vodi, za koje se još uvijek traži prikladan postupak, suprotni slučaj, kad je metal koji se taloži mnogo manje plemenit od vodika, pa je elektronacija iona vodika tada nadređena reakcija, nije zanimljiv za galvanotehniku. Naprotiv, elektrokristalizacija metala (ne mnogo) manje plemenitih od vodika (metala sa standardnim potencijalom do $-1V$) jest najčešća. Prikazana je dijagramom na sl. 5b. Odatle se lako može zaključiti da se i elektrokristalizacija može odvijati samo uz istovremeno odvijanje, također nadređene reakcije elektronacije kojom nastaje vodik, tako da je iskorištenje struje

$$\alpha = \frac{j_M}{j_M + j_H} = \frac{j_M}{j}, \quad (4)$$

gdje su j_M i j_H respektivne katodne gustoće struje koje se troše za prvu, odnosno drugu reakciju. Dakako, pri tome je $j_H > j_M$. Kad je metal samo malo plemenitiji od vodika, tada je $j_M > j_H$.

Koji će se od tih odnosa uspostaviti zavisi i od drugih čimbenika prenapona. Među ostalim, oni se reguliraju i već prema tome od kakvog je materijala katoda na početku. (Kasnije, kad je elektrokristalizacija u toku, katoda je sasvim druge vrste, a to mijenja prenapon pod kojim se odvija elektrodna reakcija.)

Katodno izlučivanje vodika pri elektrokristalizaciji može uzrokovati i druge štetne pojave. Jedna od tih je *sekundarna inhibicija* koja ne samo povećava prenapon (beskorisno *sekundarnom polarizacijom*, koja se, uostalom, lako suzbija dodavanjem *depolarizatora* kupki) već može uzrokovati i tzv. *vodikovu krstost* i/ili *vodikov porozitet* galvanskih slojeva.

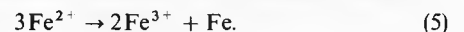
Prvi od ta dva nedostatka proizvoda posljedica je apsorpcije vodika u galvanskom sloju i/ili supstratu, zbog čega nastupaju različite promjene strukture njihovih materijala, i uklapanja mjehurića između supstrata i galvanskog sloja. Tada se galvanski sloj lako lomi i ljušti.

Vodikov porozitet uklapanje je mjehurića vodika koji adheriraju na površini izratka za vrijeme elektrokristalizacije u galvanski sloj. Takav sloj beskoristan je barem s gledišta zaštite od korozije, jer dopušta dodir materijala supstrata s okolinom.

Obje ove pojave lako mogu nastupiti pri elektrokristalizaciji iz kiselijskih kupki. Posebno se lako vodikova krstost može pojaviti pri galvaniziranju niklom i njemu srodnim metalima. Za to potrebni elektroliti vrlo lako kristaliziraju u kupkama koje nisu dovoljno kisele (npr. soli nikla već u području pH 5,5–6). Hidroksidi koji pri tome nastaju koloidnog su karaktera i zbog toga jaki inhibitori. Osim toga, lako se uklapaju u galvanski sloj i čine ga također krtime. Zbog toga je tada nužno jače zakiseljavanje kupki. Time nastala mogućnost pojave vodikove krstosti suzbija se puferiranjem.

Vodikovom porozitetu posebno su skloni galvanski slojevi kroma na čeličnim supstratima. Opasnost od pojave tog nedostatka suzbija se smanjivanjem napetosti površine kupke (tenzidima). Time se smanjuje sklonost površine izradaka adheriranju mjehurića plina za vrijeme elektrokristalizacije.

Elektrokristalizacija uz dvije ili više elektrodnih reakcija metalnih iona obuhvaća elektrokristalizaciju slitina i elektrokristalizaciju na katodi koja je istovremeno i redoks-elektroda (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 381), tj. kad se elektrokristalizacija odvija još i istovremenom redukcijom nekog kemijskog spoja, npr. pri elektroplatanju željezom, kad se odvija i reakcija



I u jednom i u drugom procesu istovremeno odvijanje reakcija može se ostvariti kad su krivulje struja-napon odgovarajućih procesa dovoljno blizu jedna drugoj, slično kao i pri elektrokristalizaciji metala s naponom razlaganja u uskom intervalu vrijednosti oko napona izlučivanja vodika (npr. kao na sl. 5b). No tada je mehanizam elementarnih procesa pojedinih reakcija odviše zapleten, da bi se iz vremenskog odvijanja kombinirane reakcije mogle stvoriti imalo pouzdane predodžbe.

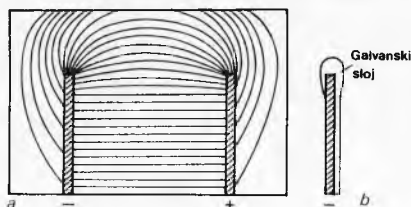
Elektrokristalizacija iz otopina kompleksnih soli također nije još dovoljno objašnjena. Najjednostavnije se pri tome ponašaju kompleksni kationi, npr. aminokationi, kakvi nastaju u otopinama elektrolita dodavanjem hidrida dušika i njihovih derivata kupki. Pod utjecajem električnog polja u elektrokemijskom dvo-

sloju oni otcjepljuju svoju kompleksnu ljusku procesom analognim dehidraciji.

Teže je objasniti katodno taloženje metala iz kompleksnih aniona iz kupki kojima su dodani cijanidi, kao što su npr. $M(CN)_4^{3-}$, $M(CN)_3^{2-}$, ili $M(CN)_2^-$, gdje je M neki jednovalentni metal, jer je pri tome koncentracija iona metala koji nastaju sekundarnom disocijacijom odviše mala, da bi mogla biti baza procesa. Vjeruje se da se elektrokristalizacija u tim slučajevima odvija postepenom degradacijom tih visoko koordiniranih preko niže koordiniranih kompleksa u međufaznom području.

Moć raspodjele, izraz je pod kojim se razumijevaju mogućnosti približenja potpunoj ujednačenosti debljine galvanskog sloja na različitim mjestima izratka pri određenom galvaniziranju.

Temeljni je uvjet za postizavanje jednolične debljine galvanskih slojeva da i gustoća struje pri galvaniziranju bude jednolična po čitavoj površini izratka. Međutim, taj uvjet nije zadovoljen čak ni kad su i izradak i anoda sasvim ravne, glatke i oblikom međusobno jednake ploče, jer su i tada strujne linije oko bridova gušće (sl. 6a) i zbog toga galvanski slojevi deblji. Raspodjela struje koja je pri galvaniziranju posljedica tih i drugih geometrijskih činilaca u reaktoru naziva se *primarnom*.



Sl. 6. Shematski prikaz moći jednoličnog pokrivanja. a primarna raspodjela struje, b odgovarajuća raspodjela metala u galvanskom sloju

Međutim, na konačnu, tzv. *sekundarnu raspodjelu struje* na izratku utječu i faktori koji uzrokuju lokalne poraste polarizabilnosti. Što su ti utjecaji jači, i sekundarna raspodjela struje i time debljina galvanskih slojeva jednoličniji su i moć raspodjele je veća.

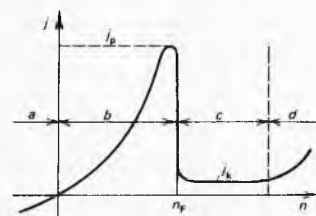
Kako su na određenom supstratu i temperaturi procesa činioci sekundarne raspodjele struje ovisni o elektrolitu i prirodi drugih sastojaka kupke, moć raspodjele također je i svojstvo kupke. Općenito, elektroliti s visokim prenaponom izlučivanja metala imaju veću moć raspodjele, pa se s njima dobivaju kupke s velikom moći raspodjele i obrnuto.

Oblik izradaka koji treba galvanizirati može biti vrlo složen, pa i važnost primarne raspodjele struje može biti velika. Nepovoljnoj primarnoj raspodjeli struje u mnogim se slučajevima može doškočiti upotrebom pomoćnih anoda i/ili prilagođavanjem oblika anode obliku izratka. Kad se ni time ne može postići zadovoljavajući rezultat, moć raspodjele povećava se podešavanjem sastava kupke dodacima.

Anodno otapanje. Već usporedbom oblika anodnih s katodnim granama krivulja struja-napon (sl. 2 i 3) može se zaključiti da se pri anodnom otapanju radi o sličnim procesima kao i pri elektrokristalizaciji, samo što se oni odvijaju u suprotnim smjerovima. I za ove procese važna je veličina kristalizacijskog prenapona (koji bi se uspostavio pri elektrokristalizaciji materijala anode, kad bi se ona uz jednake ostale uvjete katodno polarizirala). Kad je proces otapanja nesmetan, taj je prenapon malen i odgovara razlikama energija površinski adsorbiranog i u kristalnu mrežu ugrađenog atoma, a raste s jačanjem inhibicije. Međutim, činioci inhibicije mogu biti i specifične prirode. Najvažniji među njima jesu uzročnici tzv. pasivacije.

Pod *pasivacijom* razumijeva se pojava naglog i velikog usporenja ili potpunog prekida otapanja anode uz određeni nagli pad gustoće anodne struje usprkos povećavanja anodne polarizacije. Na krivulji napon-struja anode od jednog pasivabilnog metala (sl. 7) razabiru se tri područja. U prvom, tzv. aktivnom (b), kao i tzv. imunom (a), gustoća struje normalno raste s polarizacijom. To se područje prostire do stanja određenog tzv. Fladeovim prenaponom polarizacije, n_F , i gustoćom struje j_p .

U drugom, tzv. pasivnom području (c), na početku gustoća struje naglo opada na vrlo malu vrijednost (tzv. gustoću struje korozije, j_k) i na njoj se zadržava iako se polarizacija povećava.



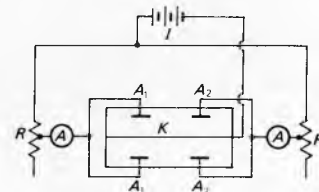
Sl. 7. Shematski prikaz krivulje struja-napon na anodi od nekog pasivabilnog metala

U trećem, tzv. transpasivnom području (d), gustoća anodne struje opet normalno raste s polarizacijom. Dakako, taj ponovni rast gustoće struje nije uzrokovan ponovnim nastupom anodnog otapanja, već novom anodnom reakcijom, deelektronacijom nekog iona prisutnog u elektrolitu, koja se počinje odvijati na određenom prenaponu, u naponskom nizu višem od napona otapanja metala anode. Obično je to reakcija anodnog izlučivanja kisika, ali često su pri tome važne i druge reakcije.

Mehanizam pasivacije vrlo je složen i još uvijek nedovoljno objašnjen. Sigurno je samo to da je ova pojava posljedica formiranja površinskih slojeva s električnim svojstvima bitno različitim od električnih svojstava temeljnog materijala anode. Ti slojevi mogu se formirati reakcijama nastajanja različitih soli od iona metala koji se anodno otapa i različitih aniona prisutnih u otopini elektrolita, i izravnim elektrokemijskim reakcijama aniona i materijala anode. Mogu se sastojati od oksida, soli, kemisorbiranih plinova (obično kemisorbiranog kisika), dakle, od tvari s bitno različitim mehanizmom vodljivosti. To i struktura ovih slojeva određuju tada kakav će biti oblik krivulja struja-napon. Tako sasvim gusti, nevdoljivi površinski slojevi oksida, koji se formiraju naročito na anodama od aluminija, titana, tantala uzrokuju nastajanje širokih pasivnih područja i ravni dio krivulje napon-struja u transpasivnom području kao posljedicu iskričavog proboja pasivirajućih slojeva na visokim naponima. U elektronskim i ionskim vodljivim slojevima transpasivno područje počinje na znatno manjim anodnim naponima.

Pasivirana anoda može se vratiti u aktivno stanje smanjenjem prenapona kojim je polarizirana. Pri tome se tok krivulje napon-struja podudara s njenim tokom pri povećavanju polarizacije samo u transpasivnom i pasivnom području do stanja n_F , j_k . Nakon toga se gustoća struje i dalje zadržava na razini j_k do neke vrijednosti prenapona unutar aktivnog područja, kad se ponovno pojavljuje skok gustoće struje do neke vrijednosti na ranijoj krivulji. Na taj način zatvorena krivulja napon-struja pokazuje, dakle, stanovitu histerezu, što znači da se pasivacija koja je već nastupila može ukloniti samo protupolarizacijom anode. Zbog toga se za sprečavanje pasivacije danas upotrebljava istosmjernoj superponirana izmjenična struja. Ona suzbija nastupanje pasivacije svojim katodnim impulsima napona. Pasivacija anode može se suzbijati i depolarizatorima. Ona se pri anodizaciji radi zaštite od korozije namjerno uzrokuje (v. *Korozija*).

Pri galvaniziranju slitinama uz upotrebu topljivih anoda traži se da se anode otapaju tako da nastanu ioni metala u istom količinskom omjeru koji je predviđen za njihove koncentracije u kupki kao nužan uvjet za održavanje stalnog režima procesa. Međutim, te anode mogu zadovoljiti taj zahtjev samo onda, ako su od dvofaznih mješovitih kristala. Iz anoda od dvofaznih i višefaznih slitina često se izlučuje manje *plemenita* faza. Posebne poteškoće nastaju kad te faze nisu mješoviti kristali ili kad sadrže međumetalne spojeve.



Sl. 8. Shema spoja elektroda reaktora za galvaniziranje dvokomponentnom slitinom, s anodama od pojedinih komponenata. A_1 i A_2 anode od metala M_1 odn. M_2 koji čine slitinu, K katoda, I izvor struje, R regulatori struje, A ampermetri

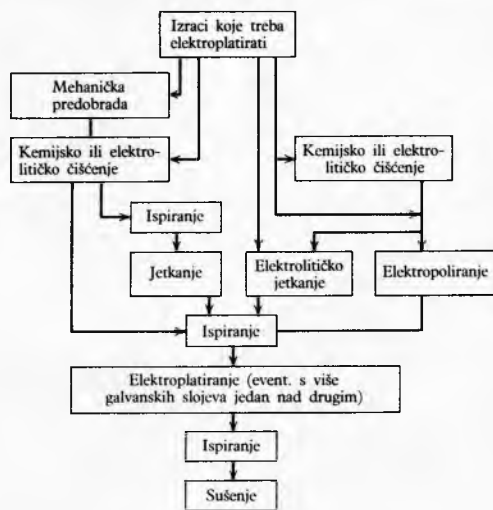
Ponekad se nedostaci takvih anoda mogu eliminirati pomoću specifično agresivnih iona. Bolje je rješenje da se namjesto anoda od slitina upotrijebe anode od pojedinih metala uz regulaciju otapanja (sl. 8). Princip te regulacije jest održavanje omjera gustoće struje na tim anodama onakvim kakav odgovara traženom količinskom omjeru iona metala koji moraju dospjevati u kupku, pomoću odvojenih anodnih strujnih krugova. Dakako, taj se problem može riješiti i upotrebom netopljivih anoda i hranjenjem kupke izvana.

ELEKTROPLATIRANJE METALNIH SUPSTRATA

Da bi se procesi elektrokristalizacije mogli odvijati, tako da im rezultat budu galvanski slojevi tražene kakvoće, među ostalim je potrebno da se supstrat prije galvaniziranja nalazi u prikladnom fizikalno-kemijskom stanju: da mu je površina dovoljno glatka, tj. da je bez ogrebotina, pukotina, rupa i da je dovoljno čista da bi se mogao uspostaviti prikladan kontakt između nje i kupke. Obično je pri galvaniziranju potrebno površinu izradaka tek dovesti u takvo stanje. Također je za postizavanje kakvoće galvaniziranih proizvoda obično nužna i stanovita dorada. Zbog toga galvaniziranje, u širem smislu, obuhvaća i niz operacija predobrade i naknadne obrade. Od tih operacija u nastavku se opisuju samo elektrolitičko nagrivanje i čišćenje.

Informacije o drugim operacijama predobrade i naknadne obrade nalaze se u drugim člancima. Mehaničke operacije predobrade mogu biti pjeskarenje, brušenje, poliranje, četkanje, struganje (v. *Alatni strojevi*, TE1, str. 98; v. *Fino-mehanička tehnika*, TE5, str. 416; v. *Lijevanje*). Kemijske operacije predobrade pri galvaniziranju mogu biti nagrivanje (jetkanje, dekapiranje, bajcanje), čišćenje i poliranje kemikalijama te ispiranje. Termičke operacije važne su za doradu galvaniziranih proizvoda, npr. sušenje (v. *Sušenje*) i stajivanje. Elektrokemijske operacije predobrade i naknadne obrade pri galvaniziranju mogu biti poliranje, skidanje srha, nagrivanje i čišćenje (v. *Elektrokemijska obrada*, TE4, str. 393).

Koje će se od ovih operacija upotrijebiti i kakav će biti njihov redoslijed u procesu zavisi od različitih okolnosti. Nekoliko alternativa tog redoslijeda prikazano je na sl. 9.



Sl. 9. Principijelna shema nekih postupaka elektroplatanja metala

Elektrolitičko nagrivanje izvodi se u reaktoru s kiselim kupkom u kojem je izradak katoda (katodno nagrivanje) ili anoda (anodno nagrivanje). Zbog snažnog razvijanja plinova na površini izratka sa supstrata se lako odvajaju produkti oksidacije i drugi slojevi, osobito ogorine od toplinske obrade, pa je proces djelotvorniji od kemijskog nagrivanja (dekapiranja). Osobito je elektrolitičko nagrivanje prikladno za čišćenje izradaka od željeza i čelika.

Pri *katodnom nagrivanju* kupka je otopina sa 10% sumporne kiseline i nešto kositar(II)-sulfata. Izvodi se na 60–70°C, uz gustoću struje 0,08–0,1 A/cm², obično s anodama od olova. Za vrijeme trajanja operacije kositar koji se izlučuje zaštićuje već očišćena mjesta na izratku od vodikove krtosti. Prije dalje obrade taj se sloj kositra uklanja anodnim otapanjem u reaktoru s natrij-karbonatom i trinatrij-fosfatom kao elektrolitima. Prednost ovog načina nagrivanja jest što se pri tome gubi vrlo malo materijala izratka i kiseline. Nedostatak mu je razmjerno loša

raspodjela elektrolita u udubinama katode, pa se upotrebljava samo u predobradi ravnih izradaka. Osim toga, primjena ovog postupka nagrivanja povezana je sa stanovitim rizikom od pojave vodikove krtosti površine njime obrađenih izradaka.

Pri *anodnom nagrivanju* za elektrolit se upotrebljava, također, sumporna kiselina ili smjesa sumporne i fosforne kiseline. Dakako, tu je gubitak materijala izradaka veći, ali se na njima ne može razviti krtost površine. Također je raspodjela elektrolita u udubinama bolja, pa je postupak primjenljiv i u nagrivanju jako profiliranih dijelova. Za vrijeme izvođenja operacije na površini željeznih izradaka nastaje oksidna kožica ravnomjerne debljine, koja ih štiti od jačeg najedanja. Ta se kožica može ukloniti metodama koje se upotrebljavaju za sprečavanje pasivacije.

Elektrolitičko odmašćivanje izvodi se u reaktoru s alkaličnom kupkom, također kao katodno ili anodno odmašćivanje i djelotvornije je od fizikalno-kemijskog odmašćivanja vrućim otopinama alkalijskih, također zbog razvijanja plinova na površini izradaka.

Katodno odmašćivanje djelotvornije je zbog toga što se na katodi razvija dva puta više plina (vodika) nego na anodi (kisika). Nedostaci su mu što se pri tome na površini izratka mogu istaložiti male količine mekih metala iz soli prisutnih u kupki, što, kad se radi o izracima od željeza i čelika, može dovesti do vodikove krtosti. Zbog toga elektrolitičko odmašćivanje ne smije trajati više od 2 min. Opasnost od razvijanja vodikove krtosti pri katodnom odmašćivanju umanjuje se smanjivanjem napetosti površine kupke pomoću prikladnih sredstava za kvašenje.

Ponekad se otopinama elektrolita za katodno odmašćivanje dodaju male količine kompleksnih cijanskih soli bakra. Vrlo tanki galvanski sloj bakra, kojim su nakon takvog čišćenja elektroplatinirani izraci, služi za kontrolu uspjeha odmašćivanja, a u nekim slučajevima još i kao međusloj za povećanje prirodnosti drugih slojeva koje još treba nanijeti daljom obradom.

Anodno odmašćivanje povezano je s jačom oksidacijom površine izradaka nego anodno nagrivanje. To je često prednost, jer se često oksidna kožica lako odvajaju uz nastajanje čiste površine izratka sa hrapavošću upravo prikladnom za elektrokristalizaciju. Zbog toga se ovim postupkom, međutim, ne smiju čistiti izraci od metala topljivih u alkalijama (npr. cinka), a ne mogu oni od lakopasivabilnih metala (npr. aluminija, nikla). Izraci od metala osjetljivih prema alkalijama u oksidativnoj sredini (npr. bakra i njegovih slitina) smiju se ovim postupkom obrađivati samo vrlo kratko (nekoliko sekundi). Anodno odmašćivanje izradaka od čelika obično je izvedeno za 2 minute, ali se smije produžiti, ako je to potrebno.

Katodno i anodno odmašćivanje često se kombiniraju. Tamo gdje anodno odmašćivanje mora biti vrlo kratko (kao u već spomenutom odmašćivanju bakra i njegovih slitina), kombinirano elektrolitičko odmašćivanje izvodi se kratkotrajnom anodnom polarizacijom izratka nakon katodnog odmašćivanja u istom reaktoru. Inače se zbog prisutnosti sredstava za kvašenje u otopinama elektrolita za katodno taloženje, koji bi smetali pri anodnom odmašćivanju, te dvije operacije izvode u posebnim reaktorima.

Galvaniziranje

Za upravljanje elektroplatanjem posebno je važno poznavati uvjete galvaniziranja na koje se može utjecati. Oni obuhvaćaju sastav, temperaturu i konvekciju kupke, materijal i oblik anode, te gustoću struje.

Sastav kupke. Za svojstva kupke najvažnija je, dakako, *vrsta elektrolita*. Pri elektroplatanju elektrolit se odabire prema anionu soli koje su za to prikladne. Prema tome se kupke i nazivaju. Najvažnije su kloridne, sulfatne i cijanidne kupke, ali se često upotrebljavaju i fosfatne, pirofosfatne i pirofosfatne, fluorboratne, nitritne i druge kupke. Često se izborom elektrolita podesiva svojstva kupke postižu i kombiniranjem ovih glavnih elektrolita s elektrolitima koji imaju druge anione (npr. sulfatnim kupkama često se dodaju kloridi da bi se smanjile smetnje procesu anodnog otapanja). No, elektroliti se ne biraju samo prema njihovim svojstvenim djelovanjima na odvijanje elementarnih procesa, već i prema njihovoj cijeni.

Osim toga, svojstva kupke zavise i od *koncentracije elektrolita*. (Od toga zavisi i gustoća u procesu). S druge strane, optimalna koncentracija elektrolita zavisi od niza činilaca koji se ne mogu obuhvatiti općim pravilima. Ipak, u suvremenim postupcima teži se velikim koncentracijama elektrolita, jer su nužne za tzv. *visokoučinske kupke* (kupke koje omogućavaju galvaniziranje što sjajnijim, sitnozrnim slojevima za najkraće praktički dosizivo vrijeme).

Sredstva za povećavanje vodljivosti također su soli, ali i kiseline i baze. Soli koje se upotrebljavaju za tu svrhu obično su alkalijske ili amonijske, s istim anionom koji ima i elektrolit. Od kiselina za tu svrhu najviše se upotrebljava sumporna u sulfatskim kupkama, koje se zbog toga često nazivaju i kiselim. Baze za povećavanje vodljivosti obično su alkalijski hidroksidi. Obično se dodavaju cijanidnim kupkama, pa se te često također nazivaju alkaličnim (bazičnim). Djelovanje svih tih sredstava počiva na međusobnoj zavisnosti gibanja iona (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 370). Pri njihovoj upotrebi treba voditi računa o tome, da se na taj način ne može povećavati vodljivost, a da se pri tome ne promijene i druga važna svojstva kupke, npr. zbog efekta zajedničkog iona i koncentracija iona metala elektrolita.

Depolarizatori koji se dodavaju kupkama za elektroplatanje, da bi se smanjila polarizacija elektroda iznad stanovite vrijednosti, gdje njen dalji porast ima štetne posljedice, mogu biti vrlo različite tvari, već prema prirodi procesa koji uzrokuje tu pojavu. Najčešće se ti procesi odvijaju na anodama, pa su najvažniji anodni depolarizatori, osobito nosioci iona klorida i cijanida alkalija. Prvi se upotrebljavaju npr. za razaranje pasivirajućih slojeva nikalnih elektroda agresivnim djelovanjem nascentnog klora, drugi npr. u cijanidnim kupkama za stvaranje lako topljivih dvosoli. Jedan od najpoznatijih katodnih depolarizatora jest vodik-peroksid, koji se često upotrebljava pri elektroplatanju niklom. Djelovanje mu se zasniva na oksidaciji vodika koji se simultano izlučuje.

Kupkama se dodaju različiti *puferi*, već prema tome u kojem je području vrijednosti pH potrebno puferiranje. Tako se npr. za puferiranje pri elektroplatanju niklom upotrebljava borna kiselina. Najvažniji drugi puferi jesu oksalna kiselina i boraks.

Sredstva za suzbijanje vodikovog poroziteta poznata su *sredstva za kvašenje* (ionski aktivni spojevi, kao što su natrij-alkil-sulfonati, natrij-sulfati masnih alkohola, amidi masnih kiselina). Pri njihovoj upotrebi nužno je paziti na to da su ispitani u primjeni uz ostala svojstva kupke, posebno s obzirom na njenu pH vrijednost. U sredstva za suzbijanje vodikovog poroziteta ubraja se i vodik-peroksid.

Najstariji poznati *inhibitori* jesu želatina, tutkalo i različiti ugljikohidrati (npr. dekstroza, glukoza). Kako je uloga inhibicije postajala sve važnija (osobito pri galvaniziranju niklom, a danas sve više i bakrom), broj patenata za to sve je više rastao, pa danas ima vrlo mnogo inhibitora. Svrstavaju se u nekoliko skupina prema djelovanju na moć raspodjele i svojstva galvanskih slojeva.

Da bi se izbjegle štetne posljedice naknadne obrade galvaniziranih proizvoda brušenjem i poliranjem, od tih sastojaka obično se traži da uzrokuju nastajanje već sasvim glatkih i/ili sjajnih površina. Zbog toga se nazivaju još i *posajivačima*.

Malo je tvari koje same mogu djelovati kao posajivači. To su npr. neki nezasićeni alkoholi (npr. butindiol). Skoro redovito za posajivače služe smjese s komponentama koje prema djelovanju čine dvije skupine. U jednoj su tzv. *primarni posajivači* (*nosaiči*) koji sami uzrokuju nastajanje galvanskih slojeva dovoljno sitnozrnaste strukture, ali još ne toliko da budu dovoljno sjajni. Najvažniji među njima jesu benzen i naftalen-sulfonske kiseline, sulfon-amidi i sulfon-imidi, te saharin. U drugoj su tzv. *sekundarni posajivači* s kojima se postiže konačni traženi sjaj. Među njima su najvažniji spojevi s konjugiranim prstenom dušika, nitridi i poliamini. Uobičajene koncentracije primarnih posajivača u kupki dosta su velike (obično 0,5-10 g/l) i ne moraju se točno održavati. Dopustive koncentracije sekundarnih posajivača razmjerno su male (obično 0,005-0,05 g/l) i moraju se precizno kontrolirati, jer već kad se razmjerno malo prekorače mogu uzrokovati krtost gal-

vanskih slojeva. Nepovoljni utjecaj prekoračenja koncentracije sekundarnih posajivača može se kompenzirati pomoću primarnih.

Uz ove organske, poznati su još i anorganski spojevi koji djeluju kao posajivači, osobito sekundarni. Najpoznatiji među njima jesu kobalt-sulfat i kadmij-sulfat, tantal-klorid, selenska i telurna kiselina.

Ponekad se *sredstva za niveliranje mikrohrapavosti* površine izradaka galvaniziranjem promatraju kao posebna skupina inhibitora. Pri tome se, da bi se taj učinak razlikovao od moći raspodjele na velikim profilima (tzv. *moći makroraspodjele*), ponekad govori i o *moći mikroraspodjele*. To je potrebno, jer obično kupke s povoljnom makroraspodjelom nemaju povoljnu mikroraspodjelu i obrnuto.

Materijal i oblik anoda za elektroplatanje. Tamo gdje se hranjenje kupke ionima odvija anodnim otapanjem, materijal anode mora, dakako, biti dovoljno (ali ne previše) čist. Inače, kako topljivi, tako i netopljivi strani sastojci materijala anode dospjevaju u kupku (otapanjem, odnosno suspendiranjem tzv. anodnog mulja) i mogu joj nepovoljno mijenjati svojstva; vrlo čisti materijali nisu prikladni za te anode, jer ne samo što su preskupi već bi i anode od njih bile sklone pasivaciji. Zbog toga je najčešće za anode prikladan jeftini lijevani ili valjani materijal. Suspendiranje anodnog mulja u kupki pri tome se sprečava ulaganjem anoda u vreće od umjetnog vlakna. Nastaje li anodnim otapanjem još i neki ion metala koji smeta, i kad se to ne može spriječiti drugim mjerama, pribjegava se upotrebi netopljivih anoda uz hranjenje kupki dodavanjem elektrolita.

Bolje je da su anode veće od izradaka koji se elektroplataju, jer prevelike gustoće anodne struje uzrokuju pasivaciju. Njihov oblik od utjecaja je samo u specijalnim slučajevima (npr. pri elektroplatanju cijevi).

Temperatura kupke. Za razliku od vodljivosti elektronskih vodiča struje, vodljivost ionskih vodiča raste s temperaturom, jer im se pri tome povećavaju stupanj disocijacije i pokretljivost iona. Zbog toga se s povećavanjem temperature kupke pri galvaniziranju dadu postići veće gustoće struje. Osim toga, povišavanje temperature kupke utječe i na druge važne činioce procesa.

Tako povećavajući anodno iskorištenje struje, a ubrzanjem difuzije i pospješujući elektrokristalizaciju, povišavanje temperature kupke smanjuje polarizabilnost elektroda i time radni napon reaktora, ali i povećava sklonost rastu kristala na račun nastajanja novih klica kristalizacije, pa galvanski slojevi postaju više grubozrnasti i mekši. S druge strane, pri elektrokristalizaciji većine metala povišavanje temperature kupke iznad stanovite granice uzrokuje pojačano razvijanje vodika na katodi i sve nepovoljne posljedice toga, uključujući i naglo opadanje iskorištenja struje. Iznad stanovitih temperatura kupke treba računati i s utjecajem hidrolize.

Da bi se odredila neka optimalna radna temperatura kupke nužno je, dakle, uskladiti složeni niz njenih posljedica na tok i rezultat galvaniziranja. Zbog toga su i te temperature vrlo različite od slučaja do slučaja. Najčešće su 30-50°C, ali mogu biti i znatno niže (npr. u nekim slučajevima kromiranja 12-18°C) i znatno više (do 85°C u visokoučinskim kupkama).

Konvekcija kupke. U mirujućim kupkama opadanje koncentracije iona metala u blizini površine katode može također uzrokovati porast razvijanja vodika i time spužvaste galvanske slojeve, a u blizini anode koncentracija tog iona može porasti do te mjere da (npr. pri velikim gustoćama struje) uzrokuje kristalizaciju soli. Također nedostatak konvekcije kupke može uzrokovati i nedovoljnu inhibiciju elektrokristalizacije. Tamo gdje te pojave mogu nastupiti, posebno u visokoučinskim kupkama i pri upotrebi posajivača, nužna je djelotvorna prisilna konvekcija kupke.

Najprikladnija je konvekcija pomoću crpki, jer se time ostvaruju mogućnosti za dotjerano izvođenje niza drugih, pomoćnih operacija (filtracije radi čišćenja, hlađenja ili grijanja uz regulaciju temperature i hranjenja kupke elektrolitom izvana). Sustavi za konvekciju kupke ubrizgavanjem zraka primjenjivi su samo tamo gdje elektrolit nije oskidabilan, dakle,

ne tamo gdje su kupke cijanidne. U novije vrijeme za prinudnu konvekciju galvanotehničkih kupki upotrebljava se i ultrazvuk. Često se namjesto konvekcije kupke pribjegava pokretnim katodama (rotirajućim, vibrirajućim, oscilirajućim, putujućim).

Vrst i gustoća struje. U galvanotehnici skoro se uvijek upotrebljava istosmjerna struja stalne jakosti, ali se često, osobito u visokoučinskim kupkama, pribjegava periodičkom obrtanju njenog smjera. Svrha tome jest kompenzacija razmjerno slabe moći raspodjele tih kupki istim učincima na kojima se zasniva i poliranje eliziranjem (v. *Elektrokemijska obrada*, TE4, str. 394). Omjeri perioda (u sekundama) katodne i anodne polarizacije izradaka u tim slučajevima jesu 5:1...15:5.

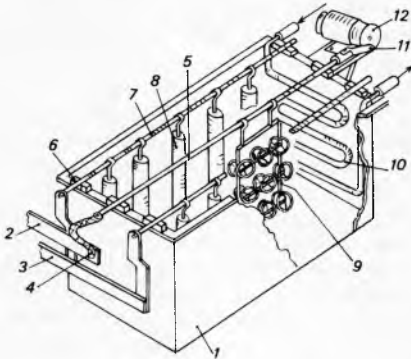
Nejednoličnost napona rijetko je potrebna pri galvaniziranju, npr. pri elektroplatanju kromom, kad se, da bi se što brže stvorio pokriveni sloj, na početku radi s većim naponom. Mala valovitost napona (ispod 5%) ne djeluje nepovoljno na galvaniziranje.

Djelovanje gustoće struje pri galvaniziranju odviše je složeno da bi se mogla postaviti neka opća pravila za određivanje njenog optimuma. Granice tog optimuma od slučaja do slučaja vrlo su široke. Tako su npr. za elektroplatanje srebrom povoljne gustoće struje 0,005 A/cm², (tvrdo) kromom 0,5 A/cm². Jedino što se tu može uopćiti jest da su za velike gustoće struje nužne velike koncentracije elektrolita i maksimalne temperature galvanizacije. Povišavanje temperature kupke, pogotovo u kombinaciji s konvekcijom, opća je mjera za suzbijanje najnepovoljnijeg učinka povećavanja gustoća struje, jačanja katodnog razvijanja vodika.

Postrojenja za elektroplatanje

Istosmjerna struja za elektroplatanje proizvodi se jednakim aparatima kao i u ostalim oblastima tehničke elektrokemije (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE4, str. 414; v. *Ispravljači*). Od ovih aparata struja se dovodi reaktorima pomoću šipki, obično od bakra.

Aparati i postrojenja za elektroplatanje mogu biti vrlo različiti, već prema stupnju njihove mehanizacije i automatizacije. Najjednostavniji reaktori za elektroplatanje jesu tankovi s katodnim šipkama (na koje se vješaju izraci) i anodnim šipkama (na koje se vješaju anode), u kojima se sve operacije, uključivši i transport između pojedinih aparata, obavljaju ručno.

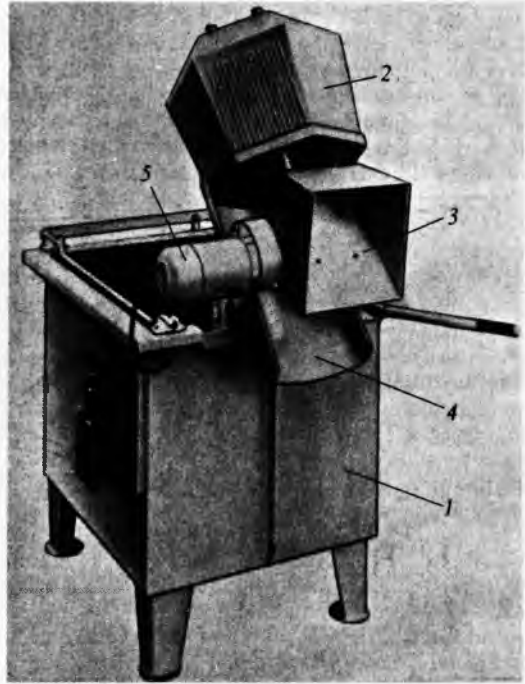


Sl. 10. Jednostavni reaktor za elektroplatanje. 1 bazen, 2 katodni priključak, 3 anodni priključak, 4 fleksibilni vodič, 5 radna šipka, 6 izolator, 7 anodna šipka, 8 anode, 9 nosač s izracima, 10 spirala za hlađenje ili grijanje, 11 spojna šipka, 12 sporohodni elektromotor za vibriranje

Ali, ni u tim slučajevima proces se ne može uspješno voditi bez najnužnijih mjernih instrumenata kao što su voltmetri i ampermetri za kontrolu napona, odnosno jakosti struje na svakom pojedinom reaktoru, a poželjni su i ampersatmetri za kontrolu debljine galvanskih slojeva. Takvi reaktori mogu imati još i spiralu za hlađenje ili grijanje i jednostavni uređaj za vibriranje katodama (sl. 10). Mogu se uspješno upotrijebiti samo tamo gdje izraci nisu odviše mali i gdje njihov broj nije odviše velik.

Za elektroplatanje tzv. masovnih artikala (npr. vijaka, matica, zakovica) upotrebljavaju se složeniji reaktori sa zvonom ili s bubnjem. Prvi su stariji. Suvremeniji reaktori s bubnjem danas sve više istiskuju iz upotrebe reaktore sa zvonom svugdje osim u elektroplatanju malih količina masovnih artikala specijalnog oblika koji se ne smiju trljati jedni o druge za vrijeme obrade.

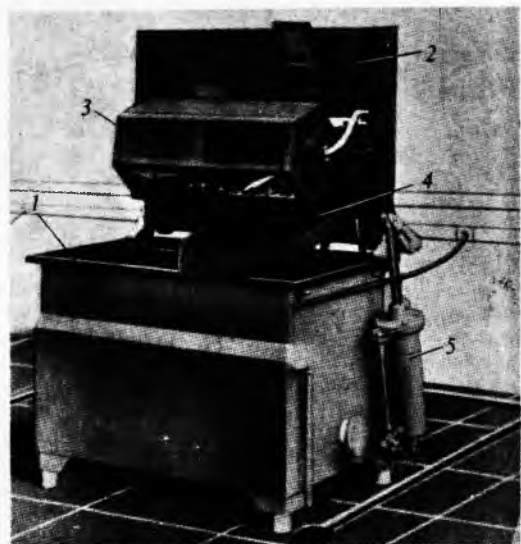
Katoda reaktora sa zvonom (sl. 11) ima perforiranu posudu s oblikom zvona sa šipkom u sredini za katodni priključak.



Sl. 11. Reaktor sa zvonom za elektroplatanje masovnih artikala. 1 tank, 2 bubanj, 3 lijevak za šaržiranje, 4 korito za dešaržiranje, 5 motor za iskretanje

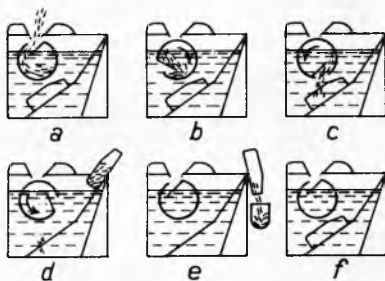
U toj posudi smješteni su izraci. Da bi se mogla lako prazniti, posuda je iskretljiva. Anode su u tanku aparata i smještene oko zvona.

Katode reaktora s bubnjem (sl. 12) također imaju iskretljive, perforirane posude za smještaj izradaka, sa šipkom za katodni



Sl. 12. Reaktor za elektroplatanje masovnih artikala. 1 tank, 2 poklopac, 3 bubanj, 4 korito za dešaržiranje, 5 uređaj za dizanje poklopca

priključak, ali imaju oblik bubnja i rotiraju za vrijeme rada. Time se postigne konvekcija kupke i stanoviti efekt poliranja proizvoda. Bujanj tih aparata zavješeno je na poklopcu na kojem su smješteni i mjerni instrumenti i zagoni sklop. Iskreće se otvaranjem aparata pomoću hidrauličkog uređaja. Iz više mehaniziranih reaktora ove vrste dešaržiraju se produkti bez iskretanja bubnja. Radni ciklus takvih aparata (sl. 13) sastoji se od više faza s različitim smjerovima rotacije bubnja.



Sl. 13. Shema faza rada reaktora s bubnjem za elektroplatanje masovnih artikala. a) šaržiranje, b) galvaniziranje, c) dešaržiranje bubnja, d) izvlačenje, e) dešaržiranje košare, f) položaj za prihvatanje slijedeće šarže

Namjesto pojedinačnih aparata za srednje kapacitete elektroplatanja masovnih artikala najčešće se upotrebljavaju srednje mehanizirana postrojenja s transportabilnim zvonima, odnosno bubnjevima, koji se prenašaju od kupke do kupke.

Uz aparate za napajanje strujom i izvođenje temeljnih operacija i najjednostavnija postrojenja za elektroplatanje moraju imati još i filtre za čišćenje otopina, uređaje za sušenje (koji mogu biti vrlo različiti, od običnih za sušenje mlazom komprimiranog zraka, do velikih peći), stanicu za vješanje izradaka i skidanje sa okvira, tankove za otapanje neispravnih galvanskih slojeva s izradaka i s okvira, tankove za rekuperaciju otpadnih voda koje se još mogu iskoristiti, prenosive crpke za transport otopina i, ako je potrebno, najmanje jedan recipijent za prihvatanje kupke za galvaniziranje.

Visoko mehanizirana i automatizirana postrojenja za kontinualno elektroplatanje prvenstveno dolaze u obzir za velike kapacitete, ali u nekim slučajevima, npr. pri elektroplatanju žica i uskih metalnih traka ekonomična su i pri razmjerno skromnim kapacitetima. Kontinualna postrojenja za elektroplatanje mogu imati aparaturu složenu u otvorene ili zatvorene linije. Prva se najviše upotrebljavaju za elektroplatanje žica i traka. Druga služe samo za elektroplatanje komadne robe tamo gdje je broj izradaka velik. To su sustavi pojedinih kupki međusobno povezanih u linije pomoću zatvorenih transportnih staza, koje regulirano vode na okvirima zavještene, odnosno u bubnjevima smještene izratke kroz pojedine faze procesa.

Konstruktivski materijali aparata postrojenja za elektroplatanje biraju se na temelju otpornosti prema kupkama s kojima dolaze u dodir. Tako za alkalične kupke dolaze u obzir aparati od običnih čelika. Stijenke aparata koji dolaze u dodir s kiselim otopinama obično se zaštićuju oblogama od gume i plastičnih masa. Osim prema kiselinama, ove obloge moraju biti postojane na temperaturama kupke i, u nekim slučajevima (npr. pri kromiranju), otporne prema jakim oksidansima. Također ove obloge (osobito pri elektroplatanju niklom) ne smiju sadržavati tvari koje bi mogle dospjeti u kupku i tamo ometati proces. Osim tih upotrebljavaju se i obloge od slitina olova i od kiselinstalnih keramičkih materijala. Namjesto aparata s obloženim stijenkama u novije se vrijeme sve više upotrebljavaju aparati s masivnim kadama od umjetnih smola (osobito poliesterskih).

Za konstrukciju i montažu aparata postrojenja za elektroplatanje, posebno reaktora od golih metala, kad se mogu pojaviti lutajuće struje koje je teško pronaći i zbog toga velike smetnje (npr. snažna korozija), vrlo su važni izolatori.

Zbog toga što su kupke i pare koje se iz njih razvijaju opasne za zdravlje i život, uobičajena pojedinačna osobna zaštitna

sredstva u galvanotehničkim postrojenjima nisu dovoljna, već su nužni još i ekshaustori. Otpadne vode iz tih postrojenja, koje se ne mogu iskoristiti, moraju se prije ispuštanja u okolinu učiniti neškodljivima prikladnim tretmanom, jer su inače opasni kontaminanti.

Najvažniji procesi elektroplatanja metala

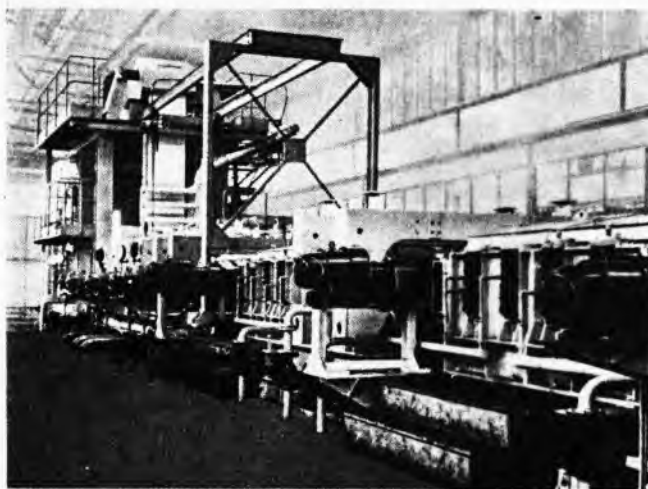
Najvažniji procesi elektroplatanja metala s gledišta industrijskog mjerila u kojem se izvode jesu elektroplatanje kositrom, cinkom, bakrom, niklom i kromom, i donekle olovom i slitinama olova i bakra.

Za specijalne svrhe još su prilično važni i neki procesi elektroplatanja plemenitim metalima, posebno srebrom, zlatom, platinom, paladijem i rodijem. Stanovitu tehničku važnost ima i elektroplatanje željezom.

Elektroplatanje kositrom u proizvodnji bijelog lima, osobito namijenjenog izradbi limenki za industriju konzerviranja hrane, još se uvijek razvija usprkos tome što se za iste svrhe sve više upotrebljavaju suvremeniji materijali, posebno aluminijски limovi. Razlozi tome dijelom su to što općenito potražnja kako količine tako i vrste ambalaže za ovu industriju vrlo brzo raste, a dijelom i to što je elektroplatanje kositrom u usporedbi s drugim postupcima kositrenja vrlo ekonomično (jer su uz dovoljnu moć zaštite galvanski slojevi u usporedbi sa slojevima dobivenim drugim postupcima kositrenja mnogo tanji, pa oskudica kositrom na tržištu i njegova visoka cijena nisu odveć negativni faktori u proizvodnji galvanskog bijelog lima).

Za galvanotehničku proizvodnju bijelog lima upotrebljavaju se osobito tri postupka. Najvažniji je tzv. ferrostan-postupak s kupkama u kojima je elektrolit kositar(II)-sulfat, zakiseljenim fenol-sulfonskim ili krezol-sulfonskim kiselinama, po kojemu se prema grubim procjenama u svijetu proizvodi oko 65% bijelog lima. Osim toga, važni su još i tzv. halogenski postupak s elektrolitom od kositar(II)-klorida i kositar-fluorida i tzv. alkalični s elektrolitima od stanata i alkalija.

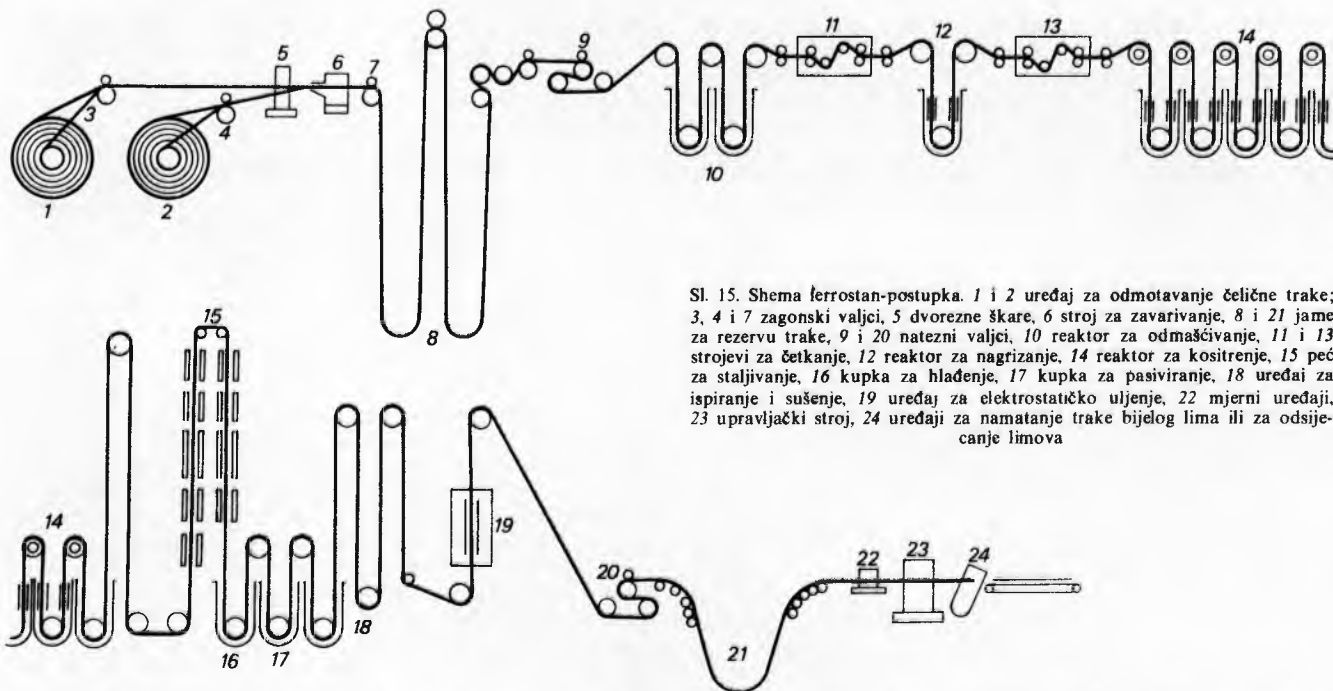
U ferrostan-postupku (sl. 14 i 15) traka se odmotava s velikih svitaka na jednom od uređaja za odmotavanje 1 ili 2 (sl. 15) preko zagonih valjaka



Sl. 14. Postrojenje za galvaniziranje ferrostan-postupkom

3 ili 4. Kad s jednoga od uređaja za odmotavanje istječe kraj trake, s drugoga već mora dotjecati početak. Oba se ravno i oštro odrežu dvoreznim škarama 5 i međusobno zavare strojem 6. Da bi se usprkos ovim operacijama, koje zahtijevaju intermitentni pogon makar i kratkim prekidima kontinualnog toka (obično 15s), ipak omogućilo kontinualno odvijanje daljih faza procesa nužna je regulirana rezerva trake u petljama u jami 8 odvojena od pripremnog dijela postrojenja pogonskim valjcima 7, što dopušta da se taj zaustavi za vrijeme spajanja krajeva i da radi različitim brzinama odmotavanja. Od ostalog dijela postrojenja jama je odvojena nateznim valjcima 9 koji rade stalnom brzinom i time omogućuju dalji, besprekidni rad. Na to redom slijede operacije odmaščivanja (u reaktoru 10), četkanja (u uređaju 11), nagrizanja (u reaktoru 12), ponovnog četkanja (u uređaju 13) i kositrenja (u reaktoru 14). Odmaščivanje i nagrizanje mogu se izvoditi i kemijski i elektrolitički (kombinacijom katodnih i anodnih procesa).

Reaktor za kositrenje sastoji se od nekoliko kupki smještenih u čeličnim posudama obloženim gumom, u kojima su također gumirani valjci za vođenje trake. Valjci koji vode traku iznad kupki kromirani su i ujedno služe za katodni



Sl. 15. Shema ferostan-postupka. 1 i 2 uređaj za odmotavanje čelične trake; 3, 4 i 7 zagonski valjci, 5 dvorezne škare, 6 stroj za zavarivanje, 8 i 21 jame za rezervu trake, 9 i 20 natezni valjci, 10 reaktor za odmaščivanje, 11 i 13 strojevi za čišćenje, 12 reaktor za nagrijavanje, 14 reaktor za kosiranje, 15 peć za staljivanje, 16 kupka za hlađenje, 17 kupka za pasiviranje, 18 uređaj za ispiranje i sušenje, 19 uređaj za elektrostatičko uljenje, 22 mjerni uređaji, 23 upravljački stroj, 24 uređaji za namatanje trake bijelog lima ili za odsijećanje limova

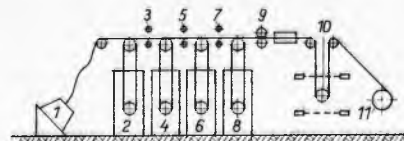
priključak. Za njihov kontakt s nepomičnim dovodom struje u tu svrhu služe ugljene četkice i klizni prsteni. Kositarne anode smještene su s objiju strana trake kako na njenom putu nadolje, tako i nagore. Sjaj dobivenih galvanskih slojeva, koji nije dovoljan, poboljšava se poslije ispiranja staljivanjem (u peći 15), obično induktivnim zagrijavanjem trake izmjeničnom strujom srednje frekvencije. Traka se zatim hladi, pasivira (za zaštitu od korozije), ispiru vrućom vodom (u kupkama 16, 17 i 18), suši i, da bi se smanjio utjecaj trenja tokom daljih operacija i transporta, zaštićuje vrlo tankim slojem maziva u uređaju za elektrostatičko uljenje 19. Završne operacije procesa zavise od toga, da li i proizvod treba da bude traka ili se ona mora razrezati u ploče, ali u svakom slučaju za to je također nužan intermitentni pogon i zbog toga je zalih trake u jami 21 odvojena od ostalog dijela postrojenja nateznim valjcima 20. U već spomenutom taj dio postrojenja sastoji se od mjernih i sortirajućih aparata 22, upravljačkog stroja 23 i uređaja za slaganje i transport proizvoda. Dio postrojenja za namatanje trake bijelog lima sličan je dijelu postrojenja za pripremu čelične trake, samo što mu je slijed operacija obrnut i što je bez stroja za zavarivanje. Postrojenja za kosiranje ovim postupkom grade se za vrlo velike kapacitete (više stotina metara trake u minuti).

Elektroplatanje kositrom važno je još i u izradbi kuhinjskog pribora, aparata prehrambene industrije, dijelova hladionika i sličnih proizvoda. Zbog zaštite od korozije i povoljnog djelovanja galvanskih slojeva kositra pri lemljenju, elektroplatanje kositrom također je važno i za izradbu niza proizvoda za elektrotehniku i finu mehaniku. Osim toga, zbog antifrikcijskog djelovanja ovih slojeva često se elektroplataju kositrom i klizne površine (npr. kliznih ležaja, stapova motora). Stanovitu tehničku važnost ima i elektroplatanje kositrom radi dekoracije.

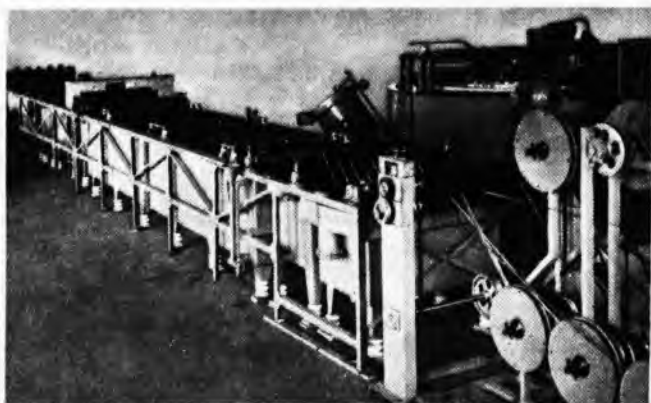
Elektroplatanje cinkom (v. Bakar, TE1, str. 661). Općenito je pocinčavanje prvenstveno važno za zaštitu željeza i čelika od korozije pod utjecajem atmosferilija, posebno čeličnih traka i žica. Prednost elektroplatanja prema drugim postupcima platanja cinkom jest u tome što omogućava stvaranje zaštitnih slojeva proizvodljive i jednoličnije debljine, što nije povezano s nastajanjem krutih spojeva željeza s cinkom, promjenama oblika izradaka pod utjecajem topline, otpadaka od tvrdog cinka i cinkovog pepela i razvijanjem otrovnih para cinka i njegovih spojeva, i što se pri tome troši manje energije. Nedostaci su što zahtijeva veći prostor za smještaj postrojenja i veća investicijska ulaganja. Galvanotehničko pocinčavanje u novije je vrijeme skoro sasvim istisnulo iz upotrebe skupo kadmiziranje.

Zbog toga što, uz snažnu konvekciju, dopuštaju upotrebu većih gustoća struje i time brzu elektrokristalizaciju, za elektroplatanje cinkom traka i žica upotrebljavaju se kisele kupke, usprkos, u usporedbi s alkaličnim, manje moći raspodjele. Postrojenja za elektroplatanje cinkom čeličnih traka slična su postrojenjima za galvanotehničku proizvodnju bijelog lima. Zbog manje proizvodnje pocinčanog lima grade se za manje kapacitete (15-20m trake u minuti).

U postrojenjima za galvanotehničko pocinčavanje prerađuje se jedna (sl. 16) ili više (tzv. postrojenja paralelne izvedbe, sl. 17) žica odjednom. U postrojenju (sl. 16) žica se kontinualno odmotava sa svitke 1 i vodi kroz pojedine kupke namotana oko gornjih i donjih valjaka u obliku spirale. Valjci su nizovi jednih prema drugima suprotno pokretljivih remenica sa žljebovima, montiranih na zajedničkom vratilu. Time se ograničava vlačno naprezanje žice, da u pojedinim navojima ne bi prekoračilo prekidnu čvrstoću. Žica se u ovom postrojenju redom podvrgava operacijama čišćenja (u kupki 2), dekapiranja (u kupki 4), pocinčavanja (u kupki 6), pri čemu se nakon svake pojedine od tih operacija ispiru mlazovima vode (pomoću uređaja 3, 5, 7), i zatim se podvrgava završnoj obradi (u kupki 8) koja može biti različita, već prema zahtjevima na proizvod s obzirom na otpornost i izgled. Obično je to pasivacija pomoću kiselina koje djeluju oksidativno, a često i fosfatiranjem i kromatiranjem. Nakon toga žica se suši (u uređaju 9) i namata u svitke 11 uz ujednačavanje vlaka (pomoću uređaja 10). U paralelnim izvedbama takvih postrojenja istovremeno se elektroplataju najviše dvije žice. Obično im je čitav sustav vođenja kruto montiran na jednom postolju kojim se kupke (hidraulički) mogu spustiti toliko da se, ako dođe do smetnji, žica lako može spajati ili ponovno navoditi. Postrojenja s horizontalnim vođenjem žice, pogotovo paralelna (sl. 17) skuplja su i trebaju više prostora za smještaj.



Sl. 16. Shema procesa galvanotehničkog pocinčavanja žice. 1 uređaj za odmotavanje, 2 kupka za čišćenje, 3, 5 i 7 poljevači za ispiranje, 4 kupka za dekapiranje, 6 kupka za pocinčavanje, 8 kupka za završnu obradu, 9 uređaj za sušenje, 10 uređaj za ujednačavanje vlaka, 11 uređaj za namatanje produkta



Sl. 17. Paralelno postrojenje za galvanotehničko pocinčavanje žice



Sl. 18. Kružno postrojenje za galvanotehničko pocinčavanje ili kadmiziranje komadne robe

Pocinčavanje jače profiliranih izradaka (npr. komadnih koji se automatski transportiraju od kupke kao na sl. 18), posebno tamo gdje je važan dekorativni učinak, izvodi se s alkaličnim kupkama u kojima su elektroliti obično cinkati i cijanidi, ne samo zbog toga što im je moć raspodjele veća nego i zbog toga što se pri tome dobivaju proizvodi većeg sjaja.

Elektroplatanje bakrom osobito je važno zbog toga što se zbog razmjerno velike plemenitosti bakra većina tehnički važnih metala time lako galvanizira vrlo gustim slojem izravno (bakreni galvanski slojevi s visokim sjajem) ili uz naknadnu mehaničku obradu (poliranje), i tako supstrat toliko dobro izolira od okoline da se otpornost izradaka od manje plemenitih metala prema koroziji povećava do granica do kojih je postojan i bakar. Međutim, veća plemenitost bakra također uzrokuje suprotni efekt (povećanje osjetljivosti prema koroziji) proizvoda kad im se kasnije galvanski slojevi oštete. Zbog tih svojstava oni se prvenstveno upotrebljavaju kao međuslojevi pri elektroplatanju drugim metalima, posebno tamo gdje je adhezija slojeva tih metala izravno na supstratu slaba, i/ili gdje oni moraju biti toliko tanki da sami ne mogu djelovati zaštitno (npr. pri izvanredno važnom elektroplatanju čelika niklom i kromom, cinka olovom).

Druga važna svojstva bakrom elektroplatinanih proizvoda jesu što im je površina visoko vodljiva za električnu struju i toplinu (za primjenu u elektroindustriji i toplinskoj tehnici) i što ona djeluje antifriksijski (za primjenu u kliznim ležajima, u tehnici izvlačenja). Stanovitu važnost ima i elektroplatanje bakrom radi dekoracije, obično da bi se na proizvodima formirala patina i time stvorio dojam starog bakra.

Zbog toga što su jeftine, što omogućavaju brz rad i lako se nadziru, za elektroplatanje bakrom još se uvijek najviše upotrebljavaju kisele, sulfatne kupke, iako se s njima ne mogu izravno dobiti adherentni galvanski slojevi na supstratima od neplemenitih metala (npr. aluminijska, željezna, cinka). Taj nedostatak obično se kompenzira predgalvaniziranjem drugim, najčešće cijanidnim kupkama. Cijanidne kupke upotrebljavaju se i za elektroplatanje bakrom kad je važno dobiti sjajne galvanske slojeve. Glavni nedostatak tih kupki jest u tome što ne dopuštaju brzi rad. Za ublažavanje tog nedostatka pribjegava se različitim mjerama, npr. upotrebi kalijevih soli namjesto natrijevih.

U manjoj mjeri za elektroplatanje bakrom upotrebljavaju se i druge kupke, npr. fluoridne (svojstvima slične sulfatnim), fluorboratne (kojima je nedostatak visoka cijena elektrolita), pirofosfatne, aminske.

Elektroplatanje niklom. Moć nikla da zaštiti od korozije tehnički važne metale, dobra mehanička svojstva i lijep izgled njegovih galvanskih slojeva, te to što se, već prema uvjetima,

dade lako, brzo i jednolično elektrokristalizirati u različitim oblicima i nakon toga obrađivati, postičući time različite efekte, čine galvaniziranje niklom najvažnijim područjem galvanotehnike, posebno elektroplatanja.

Elektroplatanje niklom vrlo je važno za gradnju aparata i uređaja kemijske i prehrambene industrije. Time se ne samo zaštićuje aparatura, nego i kemikalije i hrana od kontaminacije metalima. Osim toga, za tehniku je važno elektroplatanje niklom radi popravka istrošenih ili izlizanih dijelova strojeva i uređaja slojevima točno određene debljine. To se može izvesti ili elektroplatanjem niklom ili još i jednim galvanskim slojem kroma. Već prema vrsti kupke, pri tome se mogu dobiti nikalni galvanski slojevi s tvrdoćom po Vickersu od $4,25 \cdot 10^3$ MPa, a naknadnom toplinskom obradom i do $8 \cdot 10^3$ MPa.

Najčešće se niklom elektroplatinira radi dekoracije. Pri tome se, da bi se poboljšala nedovoljna postojanost sjaja njegovih galvanskih slojeva, obično također elektroplatinira još i jednim slojem kroma, jer se on, iako manje plemenit, pod utjecajem atmosfere brzo pasivira apsorpcijom kisika ili nastajanjem krom(III)-oksida, a da se time ne smanji sposobnost refleksije svjetla.

Općenito su galvanski slojevi nikla s manjim sjajem čišći i zbog toga plemenitiji od sjajnih, pa im je zaštitna moć veća. Zbog toga se u posljednje vrijeme sve više elektroplatinira niklom po tzv. dupleks-postupku. Pri tome se najprije izraci zaštićuju jednim polusjajnim galvanskim slojem nikla, a traženi izgled postiže im se zatim još jednim slojem, koji ima visoki sjaj.

Za elektroplatanje niklom još uvijek se najviše upotrebljavaju tzv. Wattsove kupke (po O. P. Wattsu), s elektrolitom od nikal-sulfata i nikal-klorida, s bornom kiselinom kao pufenom. U novije vrijeme raste značenje i sulfamatnih, nikalobaltnih i fluorboratnih elektrolita, a za zakiseljavanje upotrebljava se i fosforna kiselina.

Elektroplatanje kromom najviše se izvodi u kombinacijama s elektroplatanjem niklom. Za dekoriranje pri tome dostaje debljim slojeva kroma $0,2 \dots 1,0 \mu\text{m}$, ali za dobivanje tvrdih površina treba biti $0,2 \dots 0,5 \text{ mm}$, pa i više. Takvim kromiranjem postizive su tvrdoće površine do $1,2 \cdot 10^3$ MPa (po Vickersu).

Inače se postupci za dobivanje dekorativnih i onih galvanskih slojeva kroma od kojih se prvenstveno traži tvrdoća ili druga tehnički važna svojstva, međusobno malo razlikuju. Svi su obično (postojano) sjajni i tvrdi, imaju mali koeficijent trenja i veliku otpornost prema izlizavanju i kemijskim utjecajima. Zbog toga im je upotreba u strojarstvu vrlo široka.

Tako se npr. galvanotehnički kromiraju matrice, ploče i drugi alat preša za preradu rožnatih materijala, umjetnih smola, plastičnih masa, alat za strojnu obradu, mjerne naprave, različiti dijelovi strojeva kao što su ležišna vratila i svornjaci, kandže, koljenasta i grebenasta vratila i vratila crpki, vretena strugova i bušilica, klizne staze, tlačni žigovi, stapovi, stapajice i stapni prsteni, kalandarski i valjci sa žljebovima, cilindri i cilindarske košuljice motora s unutrašnjim izgaranjem, prstenovi, trnovi i žigovi za hladno izvlačenje, ukovnji, tiskarski valjci, ploče i matrice.

Općenito su kupke za galvaniziranje kromom kromatne s elektrolitom od krom(VI)-oksida. Za postizavanje sjaja galvanskih slojeva bitno je da te kupke sadrže i spojeve koji disocijacijom daju jedan od aniona kao što su SO_4^{2-} , F^- , BF_4^- , SiF_6^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ClO_3^- . (Bez toga je proces izvediv samo uz vrlo visoke gustoće struje, a dobivaju se crni galvanski slo-



Sl. 19. Kružno postrojenje za galvanotehničko niklanje i kromiranje

jevi s visokim sadržajem oksida, kakvi se inače proizvode za neke specijalne svrhe, npr. dobivanje tzv. apsolutno crnih tijela.) Obično se ovi anioni unose u kupku kiselinama, najčešće sumpornom ili fluorsilikovodičnom kiselinom.

Već prema kapacitetu proizvodnje, postrojenja za elektroplatanje kromom mogu biti vrlo različita. Vrlo velika kontinualna postrojenja za tu svrhu karakteristična su za proizvodnju dijelova motornih vozila. Razmjerno mali automati za elektroplatanje niklom i kromom (sl. 19) imaju kapacitete do 100m² površine izradaka na sat.

Elektroplatanje olovom. Kako je od svih gospodarstveno važnih metala olovo najotpornije prema koroziji kiselim parama i otopinama u industrijskoj atmosferi, elektroplatanje olovom, posebno supstrata od željeza i čelika, vrlo je važno (npr. za oblaganje posuda kemijske industrije, dijelova akumulatora, izradbu vijaka i zakovica, žica i traka za specijalne svrhe). U zaštiti supstrata na bazi željeza galvanskim slojevima olova povoljno djeluje i okolnost što, iako je potencijal olova prema željezu pozitivan, porozitet slojeva ne smeta, jer se pore začepuju proizvodima korozije. Dovoljnu zaštitu od korozije željeza i čelika osiguravaju galvanski slojevi olova već pri debljini od 75 μm, ali najveću zaštitnu moć imaju ako su istaloženi na međuslojevima od bakra ili/nikla. Za elektroplatanje olovom upotrebljavaju se fluorboratne, fluorsilikatne i sulfamatne kupke.

Elektroplatanje slitinama. Tu je tehnički važno elektroplatanje mjedima, kositrenim i olovnim broncama (v. Bakar, TE1, str. 658) i donekle slitinama olova.

Galvanski slojevi od *mjedi* osobito se izrađuju radi dekoriranja. Njihova moć zaštite od korozije nije osobita. Ponekad se mjedi tipa tombaka upotrebljavaju za međuslojeve pri elektroplatanju niklom, ali su im svojstva lošija od svojstava međuslojeva od bakra. Galvanski slojevi od bijele mjedi mogu ponekad (npr. u izradbi jeftinih igraćaka i namještaja) služiti i kao nadomjestak za galvanske slojeve nikla. Za tehničke svrhe najvažnija primjena elektroplatanja mjedima je u izradbi supstrata za gumiranje (osobito za elektroplatanje žice kojom se armiraju automobilske gume). Za elektroplatanje mjedima služe samo alkalične cijanidne kupke slične cijanidnim kupkama za elektroplatanje bakrom i cinkom.

Galvanski međuslojevi od jednofaznih *kositrenih bronca* (obično od ~90% Cu i ~10% Sn) bolji su nadomjestak za međuslojeve nikla u kromiranim proizvodima. Zbog toga elektroplatanje ovim broncama često dolazi u obzir, pogotovo tamo gdje na tržištu vlada oskudica niklom. Kao međuslojevi te su bronce važne i za galvanotehničko pozlaćivanje.

Višefazne bronce sa sadržajem kositra ~20% važne su za galvanske slojeve od kojih se uz zaštitu od korozije traže još i dobra mehanička svojstva, posebno tvrdoća i otpornost prema izlizavanju (npr. u elektroplatanju izradaka od čelika koje treba podvrći nitriranju). Zbog lijepog izgleda galvanski slojevi od tih bronca upotrebljavaju se i za dekoriranje (npr. u izradbi jeftinog nakita). Još više se upotrebljava spekulium (bronca sa 40...45% kositra). Pri tome je važno što spekulium reflektira svjetlo skoro kao i srebro, ali ne tamni. Zbog toga se upotrebljava i u izradbi reflektora.

Prednost je elektroplatanja kositarnim broncama i u tome što su potencijali izlučivanja bakra i srebra vrlo bliski, pa ti metali lako elektrokristaliziraju zajedno. Kupke za to obično su alkalične s elektrolitima od stanata alkalija i cijanida bakra.

Za elektroplatanje *olovnim broncama* sa 20...45% kositra važno je što je moć zaštite njihovih galvanskih slojeva veća i što su tvrde od metala od kojih se sastoje. Svojstvo galvanskih slojeva od olovnih bronca sa 15...35% kositra da se lako leme važno je u izradbi malih dijelova uređaja fine mehanike i elektrotehnike. Galvanski slojevi od olovnih bronca sa ~10% kositra imaju dobra antifriksijska svojstva, pa se upotrebljavaju za klizne površine (npr. kliznih ležaja, obloge stapova motora s unutrašnjim izgaranjem).

I istovremena elektrokristalizacija *olova i kositra* može se izvoditi bez poteškoća. Za tu svrhu prikladne su kupke zakiseljene bornom i borfluorovodičnom kiselinom.

Galvanski slojevi od *slitina olova i indija* također se, zbog antifriksijskog djelovanja, upotrebljavaju za klizne površine. Iako se i istovremena elektrokristalizacija olova i indija može izvesti, za dobivanje ovih galvanskih slojeva elektroplatanje se odvija olovom i indijem a proizvod se grije na 130...170°C. Pri tome, zbog velike međusobne topljivosti, ovi metali vrlo brzo difundiraju jedan u drugi.

Elektroplatanje plemenitim metalima. Tu je najvažnije elektroplatanje srebrom, jer su njegovi galvanski slojevi izvanredno rastezljivi, razmjerno meki i izvanredni vodiči toplote i elektriciteta i otporni prema mnogim kemijskim utjecajima, izvanredno reflektiraju svjetlo i imaju lijep izgled. Najveći im je nedostatak u tome što im, zbog sklonosti sulfidizaciji, površine lako gube sjaj i istovremeno im opada vodljivost. Od toga se posebreni proizvodi zaštićuju lakiranjem ili galvanotehnički, npr. rodiniranjem, ali ta je zaštita trajna samo na proizvodima koji nisu izloženi mehaničkim utjecajima.

Srebrom se mnogo elektroplatanje radi dekoracije (npr. izradba ukrasnih i umjetničkih proizvoda, stolnog pribora), i u izradbi brojnih tehničkih proizvoda, najčešće u elektrotehnici i u proizvodnji specijalnih ležaja. Za izradbu kliznih površina važne su i slitine srebra s olovom i s kadmijem.

Zbog vrlo pozitivnog standardnog potencijala srebro se izlučuje na većini metalnih supstrata zaronjenih u otopine njegovih soli i bez utjecaja električne struje iz vanjskog izvora. Budući da tim procesom nastali galvanski slojevi nisu adherentni, pri galvaniziranju se mora spriječiti njegovo odvijanje. To se u elektroplatanju srebrom postiže galvaniziranjem sa dvije, ili, kad je supstrat čelik, čak i sa tri zastopne cijanidne kupke, pri čemu je u prvoj omjer koncentracije srebro-cijanida prema drugim cijanidima malen, a u završnoj normalan. Namjesto toga, pri elektroplatanju bakrenih ili mjedenih supstrata srebrom može se prije toga amalgamirati supstrat.

Zlatom se donedavna elektroplatanje skoro isključivo radi dekoracije i/ili povećanja vrijednosti proizvoda. U novije vrijeme to se sve više čini za tehničke svrhe, npr. zaštitu finih, mjernih i medicinskih instrumenata, proteza, preciznih utega i alata, za dobivanje slojeva nepromjenljive moći refleksije (osobito za infracrveno zračenje) i velike postojanosti (posebno za električne kontakte koji isključuju prijelazne otpore, u tehnici poluvodiča, gradnji ispravljača, elektroničkih računala, valovoda, vakuumskih cijevi, u nuklearnoj i u tehnici svemirskih letova). Često se namjesto zlatom, posebno kad se traži veća tvrdoća galvanskih slojeva i/ili jeftiniji proizvod, elektroplatanje njegovim slitinama, obično slitinama s antimonom, kositrom, niklom, bakrom, srebrom, kobaltom.

Za elektroplatanje zlatom i njegovim slitinama također se upotrebljavaju cijanidne kupke, s elektrolitima od cijanaurata alkalija, s manjim ili većim sadržajem cijanida alkalija i drugih metala te različitih dodataka, već prema tome kakva se svojstva proizvoda žele postići. Kako je disocijacija kompleksnih cijanida zlata u vodenim otopinama vrlo slaba, a u ovim kupkama potiskuju je još i cijanidi alkalija, zlato se ponaša kao da je manje plemenito od srebra, pa ako je koncentracija cijanida alkalija u kupki dovoljno velika, elektroplatanje zlatom nije ometano spontanom izlučivanjem.

Metalima platinske skupine elektroplatanje se uglavnom iz sličnih razloga iz kojih se elektroplatanje zlatom. Od tih metala najviše se elektroplatanje *rodijem*, usprkos tome što je to mnogo skuplje nego elektroplatanje zlatom, jer uz veliku otpornost prema kemijskim utjecajima galvanski slojevi od rodija imaju veliku tvrdoću (pa na njima teško nastaju ogrebotine) i moć refleksije (zbog toga lijep, svijetao ton), a kupke za rodiniranje vrlo su jednostavne (kisele, sulfatne ili fosfatne) i dadu se vrlo lako nadzirati. Zbog toga je elektroplatanje rodijem važno u izradbi nakita od briljanata i za specijalne tehničke svrhe, npr. u elektrotehnici za izradbu kontakata i sklopki od kojih se traži krajnje moguća postojanost.

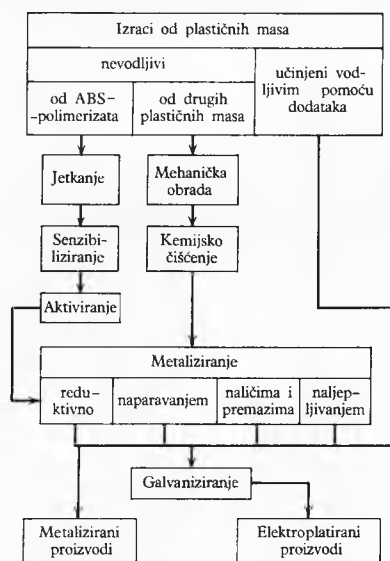
Galvanski slojevi *paladija* slabije zaštićuju od korozije i nemaju lijep izgled. Ipak se paladijem elektroplatanje sve više kad se traži veća tvrdoća i jeftiniji proizvod. (Jeftinije je od elektroplatanja zlatom.)

Elektroplatanje *platinom* mnogo je rjeđe nego rodijem i paladijem, vjerojatno zbog vrlo visokih troškova. Najvažnija primjena galvanotehničkog platiniranja jest u izradbi netopljivih anoda od platiniranog titana.

Elektroplatanje željezom manje je važno od elektroformiranja željezom. Često se upotrebljava za zaglađivanje površine izradaka od čelika ili lijevanog željeza koje treba platirati drugim metalima (npr. prije pocinčavanja ili kositrenja toplinskim postupcima, prije galvaniziranja sjajnim slojevima) da bi se smanjila debljina površinskih slojeva. Također se željezom elektroplatiraju i izlizani, i oni dijelovi čije dimenzije treba dovesti na točnu mjeru. Za elektroplatanje željezom služe kisele kloridne i sulfatnokloridne kupke. Tvrdoća galvanskih slojeva željeza može se povećavati uvjetima galvaniziranja i dotjerivati toplinskom i toplinsko-kemijskom obradom.

ELEKTROPLATIRANJE NEMETALNIH SUPSTRATA

Za tehničke svrhe najčešće potrebna adhezija galvanskih slojeva na supstratima od nemetala bila je donedavna postiziva samo u elektroplatanju keramike, jer se za galvaniziranje potrebni vodljivi površinski sloj može lako čvrsto usidriti u keramičku masu nanošenjem filma od metalnog praha i prikladnog veziva za površinu izradaka od tih materijala prije pečenja (npr. u proizvodnji posrebnog porculana). Zbog toga se elektroplatanje nemetalnih supstrata donedavna ograničavalo uglavnom na elektroplatanje izradaka od poroznih materijala (gipsa, terakote, drva, tekstilnog i organskog tkiva, umjetnih smola) samo radi dekoracije. U to vrijeme ni postupci kojima su se plastične mase mogle učiniti vodljivima da bi se mogle galvanizirati (sl. 20) nisu omogućavale za tehniku inače vrlo važnu proizvodnju elektroplatiniranih proizvoda s dovoljno adherentnim galvanskim slojevima. To je bilo izvedivo samo tamo gdje je oblik izradaka (samo malih predmeta, npr. nakita, ručica, rozeta) omogućavao nastajanje neodvojivih galvanskih slojeva, a ti su i onda morali biti razmjerno debeli, da bi bili dovoljno kruti.



Sl. 20. Principijelna shema važnih postupaka metaliziranja i elektroplatiniranja izradaka od plastičnih masa

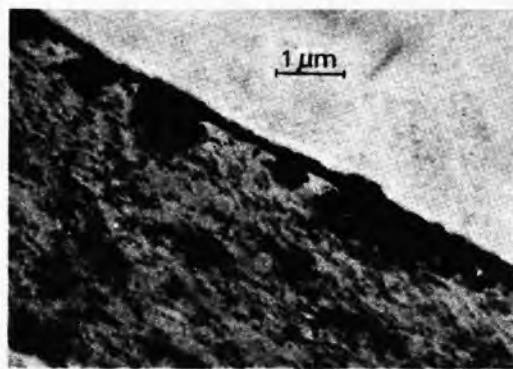
U novije vrijeme za dobivanje elektroplatiniranih produkata od plastičnih masa proizvode se tzv. cijepljeni polimerizati (ABS plastične mase).

Elektroplatanje supstrata od plastičnih ABS-masa. Za upotrebu supstrata od ABS-masa u elektroplatanju bitno je što se nagrizanjem kiselim kupkama s oksidativnim djelovanjem (obično otopinom krom-trioksida, sumporne i fosforne kiseline) u njihovim površinskim slojevima stvara mnoštvo kanala i kaverna u koje se metalizacijski sloj može čvrsto usidriti (sl. 21).

U tu se svrhu, nakon nagrizanja, površina stabilizira kupkom koja sadrži kositar-diklorid, temeljito se ispere i aktivira kupkom

koja sadrži sol nekog plemenitog metala (npr. za metaliziranje bakrom otopinom srebrno-nitrata u amonijaku, za metaliziranje niklom otopinom paladij-klorida i solne kiseline). Tako pripremljeni izraci mogu se onda elektroplatirati bilo kojim metalom jednako kako se to radi i pri elektroplatanju metalnih izradaka.

Najvažnija svojstva ovim postupkom dobivenih proizvoda za tehničku primjenu jesu mala težina, veća krutost i postojanost oblika (u usporedbi s proizvodima od neplatiniranih proizvoda od plastičnih masa), mala vodljivost topline i mala osjetljivost prema koroziji, razmjerna tvrdoća i, posebno, dobra električna vodljivost površine. Zbog toga značenje elektroplatiniranja supstrata od nevodliča u posljednje vrijeme naglo raste u različitim područjima tehnike (posebno u industriji automobila, letjelica, telekomunikacijskih aparata i uređaja, pisačkih strojeva i kućanskih aparata). Najčešći proizvodi u toj industriji jesu dijelovi elektroničkih uređaja (posebno tiskani krugovi), ukrasne letve, okviri, tipkala, ručice, svjetiljke, sjenila.



Sl. 21. Elektronskomikroskopska snimka vodljivog sloja kojim je metaliziran supstrat od polimerizata ABS

Elektroplatanje izradaka od poroznih materijala najčešće je u pobakrivaju umjetničkih i ukrasnih predmeta, koji se zatim patiniraju ili boje, da bi im se izgled učinio antiknim. Tu priprema za galvaniziranje obuhvaća impregnaciju, čišćenje i stvaranje vodljivog sloja. Impregnacijom se začepljuju pore, u kojima bi inače zaostajali sastojci kupke i mogli bi uzrokovati koroziju galvanskog sloja. Zato se najviše upotrebljavaju stearin, voskovi i nitrolakovi. Ta se operacija najbolje izvodi vakuumsko-tlačnim postupkom impregnacije (v. *Drvo, kemijska prerada*, TE3, str. 454). Zatim se, da bi se sredstvo za impregnaciju uklonilo s površine, izraci čiste pomoću pamučnih jastučića namočenih u otapalo. Vodljivi sloj nanosi se na jedan od načina navedenih na sl. 20. Pri elektroplatanju biljnih i životinjskih tkiva treba još izratke prije toga pažljivo osušiti.

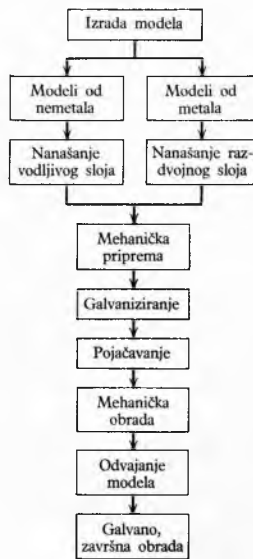
ELEKTROFORMIRANJE

Elektroformiranje može se podijeliti na (masovnu) proizvodnju konstrukcijskih materijala (npr. cijevi, folija, limova) i dijelova i (obično) pojedinačno dobivanje alata za oblikovanje (npr. kalupa, kalibara, matrica, patrica i drugih dijelova za preradu plastičnih masa, negativa, pozitiva, matrica i patrica za proizvodnju gramofonskih ploča (v. *Elektroakustika*, TE4, str. 318), tiskanje (v. *Tiskarski strojevi*) i proizvodnju mjernih naprava za ispitivanje drugih proizvoda.

Danas se najviše elektroformira niklom, osobito radi dobivanja proizvoda s vrlo tvrdom površinom (trostruko tvrdom od površine masivnog nikla) i drugim povoljnim mehaničkim svojstvima (bliskim mehaničkim svojstvima čelika), a vrlo otpornih prema koroziji. Bakrom se elektroformira najviše radi dekoracije, a u tehnici uglavnom radi dobivanja proizvoda s visokom vodljivošću i drugim svojstvima važnim za elektrotehniku. Za neke specijalne svrhe elektroformira se i drugim metalima (npr. srebrom, kromom, željezom).

Opći postupak pri elektroformiranju (sl. 22) obuhvaća izradbu modela, nanošenje vodljivih, odnosno razdvojnih slojeva, mehaničku pripremu, galvaniziranje, pojačavanje galvanskih

slojeva, mehaničku obradu prije odvajanja, odvajanje proizvoda (galvanoa) i naknadnu obradu.



Sl. 22. Principijelna shema općenitog postupka pri elektroformiranju

Modeli za elektroformiranje. Da bi se mogla dobiti dovoljno vjerna reprodukcija nekog tijela, model za elektroformiranje mora biti dovoljno točno izrađen i, da promijene njegovog oblika ne prekorače granice određene tolerancijama, dovoljno postojan u uvjetima procesa. Za to je najvažnije da materijal modela ima mali koeficijent toplinskog istezanja, da je dovoljno čvrst da bi odolio unutrašnjim naponima galvanskih slojeva i dovoljno otporan prema koroziji u kupkama.

Najviša točnost reprodukcije pri elektroformiranju postiže se modelima od metala dobivenih finom obradom. Oni su najčešće od mjedi, često i od drugih metala (npr. aluminijska, cinka, njihovih slitina, nerđajućih čelika). Materijali za te modele biraju se prema vrsti materijala galvanskih slojeva koje treba formirati i prema uvjetima procesa, među ostalim, načinu odvajanja od galvanoa nakon galvaniziranja. Često se za izradbu modela upotrebljavaju tzv. cerometali (slitine s niskim talištem, obično od olova, kositra, antimona, bizmuta), jer se tada modeli lako odvajaju od galvanoa taljenjem. Pri tome treba računati s mogućnošću legiranja materijala modela s materijalom galvanskih slojeva.

Ako je cijena važnija od točnosti reprodukcije, za izradbu modela upotrebljavaju se plastične mase, najviše epoksidne smole za lijevanje. Kad je nužno, npr. za ukrućivanje većih modela, s tim se smolama modelira uz armiranje staklenim vlaknima. Od termoplasta za modeliranje najviše se upotrebljavaju materijali na bazi polivinilklorida. Prije dalje upotrebe iz površinskih slojeva tih modela moraju se ukloniti plastifikatori pomoću otapala. Ponekad se upotrebljavaju i modeli od topljivih plastičnih masa, npr. polistirena.

Za modeliranje pri elektroformiranju upotrebljavaju se i voskovi, gips, ponekad kombinacije plastičnih masa s metalima, u rijetkim slučajevima i drvo.

Nanošenje razdvojnih i vodljivih slojeva. Razdvojni slojevi nužni su pri elektroformiranju na metalnim modelima da se spriječi prijanjanje galvanskih slojeva na supstrat i time omogućiti odvajanje od galvanoa nakon galvanizacije. Od njih se traži još i to da su što potpunije i sami odvojni od galvanoa zajedno s modelom. Obično je to pozitivno obradom supstrata otopinama soli, npr. borata, kromata, oksalata, sulfida, jodida. Time nastaju skoro monomolekularni filmovi spojeva metala supstrata, tako da ne smanjuju točnost reprodukcije. Inače se razdvojni slojevi formiraju lakiranjem, ili oblaganjem voskovima ili sličnim materijalima. Razdvojni slojevi na modelima od metala često se formiraju i kemijskim (reduktivnim)

posrebrivanjem, nakon što se obrade otopinama kositar(II)-klorida.

Vodljivi slojevi potrebni za elektroformiranje na modelima od izolatora slični su opisanim pri elektroplatanju na supstratima od nemetala, samo što, kao i razdvojni, moraju biti odvojni zajedno s modelom. Najčešće se vodljivi slojevi modela formiraju reduktivnim posrebrivanjem.

Na modelima od kombinacija metala i plastičnih masa ti slojevi ujedno služe i kao razdvojni.

Mehanička priprema modela za galvaniziranje pri elektroformiranju obuhvaća uglavnom katodno priključivanje i postavu zaslona. Za katodno priključivanje obično su već pri izradbi modela predviđeni izdanci (često služe i za mehaničku obradu prije odvajanja i za odvajanje galvanoa). Zaslone su često potrebni da se spriječi galvaniziranje tih, ponekad i drugih dijelova, ili da se regulira debljina galvanskih slojeva.

Galvaniziranje pri elektroformiranju. Pojednost koji se ova operacija razlikuje od galvaniziranja pri elektroplatanju uglavnom su nužnom vrlo točne kontrole debljine galvanskih slojeva i zbog toga potreba vrlo velike moći raspodjele (pri izradbi pozitivna), te visoke kvalitete površine (pri izradbi negativna).

Pojačavanje galvanskih slojeva prije odvajanja galvanoa od modela često je nužno, posebno kad bi tzv. kutno oslabljenje (pojava pukotina, odnosno oslabljenja na središnjem uzdužnom presjeku unutrašnjih bridova) moglo učiniti proizvod neupotrebivim. Može se, npr., izvesti tvrdim lemljenjem, a tamo gdje bi toplina štetno djelovala na galvanske slojeve (kao u izradbi pribornica specijalnih cijevi elektroformiranjem) učvršćivanjem dijelova za pojačavanje na modele, tako da se i sami galvaniziraju i ostaju u proizvodu.

Mehanička obrada galvanoa prije odvajanja može biti nužna za dotjerivanje prema modelu. Pri tome površine već spomenutih izdanaka služe za referentne.

Odvajanje galvanoa od modela tamo gdje to ne sprečava oblik izvodi se mehanički zahvatom na izdanku. Tamo gdje je zbog oblika galvanoa i modela to nemoguće, pa su modeli od topljivih ili lako taljivih tvari, odvaja se agresivnim, odnosno vrućim kupkama.

Svrha upotrebe kupki namjesto izravnog grijanja pri odvajanju modela od epoksidnih smola jest umjereno i ravnomjerno zagrijavanje, a pri odvajanju modela od cerometala sprečavanje legiranja s materijalom galvanoa i pojave korozije. Za odvajanje modela od epoksidnih smola dobro služe kupke od vruće vode, a za odvajanje modela od cerometala kupke od vrućeg silikonskog ulja, jer smanjuju sklonost površine galvanskih slojeva kvašenju talinom. Za uklanjanje ostataka cerometala preporuča se ispiranje različnim kupkama, npr. otopinom živin-nitrata, dušične kiseline. Vruće kupke upotrebljavaju se i za plastificiranje modela od termoplasta pri njihovom (mehaničkom) odvajanju, ako oblik ne dopušta odvajanje u krutom stanju. Često se već pri izradbi modela koji se odvajaju otapanjem poduzimaju mjere za osiguranje površine dodira s agresivnom kupkom dovoljne za djelotvorno izvođenje operacije, obično izradbom kanala u sredini modela u kojem se otapanje može pospješavati prisilnom cirkulacijom kupke. Za uklanjanje modela od topljivih plastičnih masa služe kupke od organskih otapala, za uklanjanje modela od mjedi otopine kromne kiseline, za uklanjanje modela od aluminijska ili cinka, otopine natrij-hidroksida.

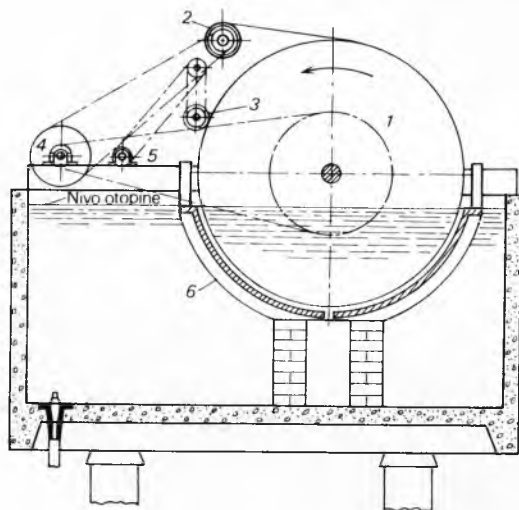
Obrada agresivnim kupkama potrebna je ponekad i tamo gdje se modeli odvajaju mehanički, npr. tamo gdje nakon toga na galvanou zaostaju dijelovi kao što su komadi priključnih vodiča i slično.

Završna obrada galvanoa može biti potrebna, npr., kad treba poboljšati kakvoću površina, dotjerati dimenzije u granice tolerancija, povećati čvrstoću oblika. Najrašireniji način povećanja čvrstoće oblika galvanoa (kad on treba poslužiti kao pozitiv) jest ispunama, odnosno (kad treba služiti kao negativ) ugradnjom u slojeve od drugih materijala.

Proizvodnja folija i limova elektroformiranjem. Elektroformiranje je u mnogim slučajevima najprikladniji postupak za do-

bivanje vrlo tankih limova i metalnih folija. Od tih proizvoda najvažniji su limovi od bakra za elektrotehniku, osobito za tiskane spojeve. Ti bakreni limovi izrađuju se komadno na plosnatim ili cilindričnim modelima ili u neprekidnoj traci, pri čemu za modele služe rotirajući bubnjevi. Za proces su bitne modelne površine. Obično se dobivaju na dosta debelom sloju olova (npr. od 25 mm) brušenjem i poliranjem. U takvom stanju održavaju se modelne površine i stalnim poliranjem za vrijeme pogona (četkanjem). Tako priredene i održavane modelne površine izdrže neprekidnu upotrebu razmjerno vrlo dugo (do 2 godine).

Za galvaniziranje u proizvodnji trake od tankog bakrenog lima elektroformiranjem služi aparat (sl. 23) s katodno priklučenim bubnjem koji se polako okreće i djelomično je zaronjen u kupku, gdje su mu nasuprot smještene dvije netopljive anode od olova s koncentričnim mu cilindričnim površinama.



Sl. 23. Shema reaktora za elektroformiranje trake od tankog bakrenog lima. 1 bubanj, 2 uređaj za namatanje trake lima, 3 uređaj za četkanje, 4 i 5 zagonski uređaji, 6 anode

Kupka je obično sulfatna. Konvekcija pod utjecajem razvijanja plina na anodi nije dovoljna za proces i pojačava se ubrizgavanjem komprimiranog zraka kroz raspoređene anode. Pri gibanju površine bubnja kroz kupku, na njemu nastaje sloj bakra s debljinom obrnuto proporcionalnoj brzini okretanja. Na taj se način nastali lim ispiru i suše dok je još na bubnju, izvan kupke, a zatim se namata u svitke.

Proizvodnja cijevi elektroformiranjem poznata je još od početka stoljeća, ali nije mogla konkurirati drugim postupcima proizvodnje običnih cijevi. Njeno značenje za tehniku poraslo je istom u posljednje vrijeme s pojavom valovoda (v. *Električni vodovi*, TE4, str. 232) za radarsku i telekomunikacijsku tehniku, osobito zbog toga što se glatkostjeni i tankostjeni elementi valovoda kompliciranog oblika sa četvrtastim presjekom, kakvi su potrebni u tehnici letenja, teško ili nikako ne dadu jednako točno proizvesti drugim postupcima. U toj proizvodnji upotrebljavaju se modeli od topljivih ili lako topljivih smola, ponekad od voskova, pa se odvajaju otapanjem, odnosno istaljanjem. Modeli od cerometala izbjegavaju se, jer se teže odvajaju.

Takvi elementi najviše se proizvode od bakra, kvalitetniji od srebra. Tamo gdje se od njih traži još i otpornost prema mehaničkim i toplinskim naprezanjima pojačavaju se još i elektropliranjem slojem nikla.

Na sličan način kao i valovodi, elektroformiranjem proizvode se i neke druge specijalne cijevi, npr. Pitotove cijevi za mjerenje brzine leta letjelica.

Galvanotechnik, E. G. Lenze, Sauglau 1975. — H. Fischer, H. Dettner, Galvanotechnik, u djelu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim—New York 1976.

Ž. Viličić

GARAŽA, posebno izgrađena prostorija u koju se smješta drumsko (cestovno) vozilo kad nije u saobraćaju. U njoj se vozilo zaštićuje od vremenskih nepogoda, krađe i oštećenja; sklanjanjem vozila u garaže, sem toga, poboljšavaju se uslovi saobraćaja, jer se inače vozila ostavljaju na javnim površinama.

Prostori za smještaj vozila ostvaruju se gradnjom individualnih garaža, garaža sa bokovima u nizu i kolektivnim garažama. Postoje još specijalne garaže za vozila javnog saobraćaja, vatrogasna kola, sanitetska vozila i sl.

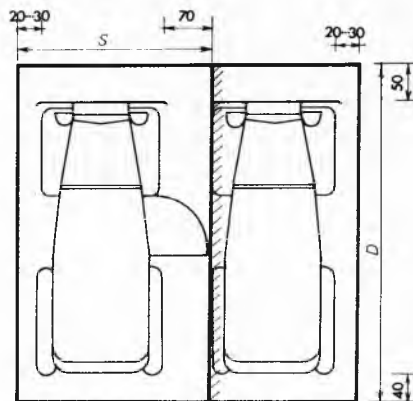
Individualne garaže. U zonama gde se površine namjenjuju pretežno gradnji individualnih, porodičnih stambenih zgrada, gde je gustina nastanjenosti relativno mala (60–180 st/ha), izgrađuju se obično individualne garaže, i to kao zasebni objekti ili u sklopu stambene zgrade. Pristupni put od ulice do garaže prelazi preko trotoara. Na tome delu trotoar treba da ima pojačanu konstrukciju, a radi lakšeg prelaza, najbolje je da je ivičnjak trotoara zakošen.

Pristup do garaže može da bude zajednički s pešačkim prilazom do stambene zgrade (sl. 1) ili odvojen od nje.



Sl. 1. Slobodno stojeća individualna garaža

Dimenzije garaže zavise od dimenzija vozila. Duljina osobnog vozila iznosi 3–5,5m, širina 1,3–2,0m a visina 1,4–1,6m. Podelivši vozila prema veličini u tri tipa, obično se individualne garaže grade sa dimenzijama prema tabl. 1. Rastojanje automobila od zida treba da iznosi 20–30cm (sl. 2), sa strane gde se otvaraju vrata najmanje 70cm, a ispred hladnjaka više od 50cm. Ako je garaža predviđena za dva automobila, širina može da iznosi 2S – 70cm.



Sl. 2. Dimenzije individualnih garaža

Pod garaže je na armiranobetonskoj podlozi koja se računa za opterećenje od 400kg/m². Za pod su najbolje keramičke pločice. Pod treba da ima nagib prema vratima (1–2%). Prostor ispred garaže osposobljava se za pranje vozila.

LIT.: H. W. Dettner, J. Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Hanser, München 1963 – 69. — C. L. Mantell, Elektrokemijsko inženjerstvo (prijevod s engleskog), Tehnička knjiga, Zagreb 1969. — A. K. Graham, Electroplating engineering handbook, Reinhold, New York 1971. — F. A. Lowenheim, Modern electroplating, J. Wiley, New York 1974. — Kolektiv autora, Praktische