

Galvanostegija u 21. stoljeću

DOSADAŠNJI RAZVOJ GALVANOSTEGIJE

Galvanostegija, tj. tehnologija elektrolitičkog nanošenja metalnih prevlaka na konstrukcijske materijale, nastala je početkom 19. stoljeća, istodobno s **galvanoplastikom** koja služi za elektrolitičko izlučivanje metalnih ljuštura na modele koji se kasnije uklanjaju, što omogućuje vjernu reprodukciju reljefa i oblika modela, a time i njegovo kopiranje. Budući da se galvanostegija i galvanoplastika baziraju na istom principu (katodnoj redukciji iona), često se za njih primjenjuje zajednički naziv **galvanotehnika**. Njezin je nastanak i razvoj uvjetovan otkrićem **galvanskih članaka** (A. Volta pri kraju 18. stoljeća), tj. izvora istosmjerne struje. Ubrzo je ustanovljeno da ona pri protoku kroz vodljivu tekućinu izaziva **elektrolizu**, tj. kemijske promjene, što se odmah pokušalo tehnički iskoristiti, i to najprije za galvansko pozlaćivanje nakita (Brugnatelli 1805. g.). U prvoj trećini 19. stoljeća mnogi su istraživači intenzivno proučavali elektrolizu, što je dovelo do otkrića Faradayevog zakona (1833. g.). 30-tih godina 19. stoljeća proširila se komercijalna primjena galvanotehnike po svim naprednim zemljama. Prve patente na tom području prijavio je B. S. Jakobi u Rusiji za reprodukciju umjetničkih djela galvanoplastičkim izlučivanjem Cu-ljuštura na nemetalne modele (1837. g.).

U tom prvom razdoblju razvoja galvanotehnike kao izvori struje služile su **baterije** složene od 2-10 serijski spojenih galvanskih članaka. Takve su baterije davale dovoljan napon (4-12 V), ali slabu struju (do nekoliko ampera), što je bitno ograničavalo kapacitet galvanskih radionica. Osim toga, tržište nije raspolagalo dovoljno čistim kemikalijama i anodama, pa je galvanostegija služila jedino za pozlaćivanje i posrebrivanje iz cijanidnih elektrolita, a galvanoplastika se koristila samo izlučivanjem bakra iz sulfatnokiselih elektrolita. Stoga

je u razdoblju od 1840. do 1875. g. došlo do stagnacije u razvoju galvanotehnike. Novi je polet ostvaren, prije svega, napretkom elektrotehnike koji je omogućio primjenu niskonaponskih elektromagnetskih **generatora jake istosmjerne struje**, te uređaja za regulaciju i mjerenje struje i napona. Već oko 1900. g. bilo je moguće primijeniti 6-voltnne generatore koji su davali 3000 A. U posljednjoj četvrtini 19. stoljeća proizvedeni su i dovoljno čisti spojevi Ni i Zn kao i adekvatne anode, pa se je naglo proširilo galvansko niklovanje i pocinčavanje. Na prijelazu u 20. stoljeće ta su dva postupka postala dominantna u galvanostegiji, a počeli su se rabiti i kiseli odnosno lužnati elektroliti za izlučivanje Zn te cijanidni elektroliti za izlučivanje Cu i mesinga (CuZn-legure). U tom je periodu **napretku galvanotehnike** bitno pridonijela sve šira **primjena galvanoplastike** u grafičkoj tehnici i u proizvodnji gramofonskih ploča, kao i zaštitne i zaštitno-dekorativne **galvanostegije** u automobilskoj industriji, koja od početka 20. stoljeća stalno ekspandira.

Sve do 1980. g. galvanotehnika se neometano razvijala osim u razdoblju svjetske ekonomske krize oko 1930. g. Čak ni dva svjetska rata nisu ugrozila taj razvoj jer su industriji oružja bile potrebne i galvanostegija i galvanoplastika. U prvih osam decenija 20. stoljeća ostvarena su sljedeća važnija dostignuća:

- upotrebljive gustoće struje povećane su za mnoge postupke 10 do 1000 puta uz adekvatno ubrzanje prevlačenja (obično do vrijednosti oko 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ i više)
- uvedeni su postupci kontinuiranog galvanskog prevlačenja poluproizvoda (npr. pocinčavanje čelične žice i trake, niklovanje mesingane trake i sl.)
- oko 1930. g. naglo se proširila primjena galvanskog kromiranja, i to dekorativnoga na podloge od niklovanog čelika ili od Cu i Cu-legura, odnosno tvrdoga (protiv abrazije) direktno na čeličnu podlogu

Adresa autora: Ivan Esih, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, I. Lučića 1, Zagreb

- oko 1930. g. počeli su se u galvanske elektrolite dodavati tzv. **dodaci za sjaj** koji su sprečavali gubitak sjaja podloge pri izlučivanju debljih prevlaka, tj. pojavu mutnih ("mat") prevlaka; nakon 1945. g. unose se u elektrolite i dodaci koji pri rastu prevlake povećavaju sjaj u odnosu na podlogu (tzv. **nivelatori**), što je omogućilo široku primjenu zaštitno-dekorativnih galvanskih prevlaka Ni, Cu, Ms, Sn, Ag itd.
- oko 1930. g. počinje primjena automata za galvansku obradu; u drugoj polovini stoljeća **automatizacija** se zbog razvoja elektronike sve češće uvodi u većim pogonima
- nakon 1945. g. postepeno se rotacijski generatori struje zamjenjuju **suhim ispravljačima**, koji su pouzdaniji jer nemaju pokretnih dijelova, a omogućuju jednostavnu regulaciju napona i jakosti struje, što je vrlo važno za dobivanje kvalitetnih prevlaka
- razvijeni su mnogi postupci nanošenja višeslojnih galvanskih prevlaka (npr. duplexniklovanje, kombinirano pobakrivanje, niklovanje i kromiranje itd.), čime se povećava trajnost prevlaka i postižu specifične karakteristike
- uvedene su mnoge druge inovacije (npr. izlučivanje kompozitnih ili disperzijskih prevlaka s nemetalnim česticama raspodijeljenima u metalnoj matrici, galvanizacija mlazom i tamponom, primjena posebnih oblika struje kao što su pulzirajuća i reverzna, prevlačenje plastike itd.).

DANAŠNJE STANJE I PERSPEKTIVE GALVANOSTEGIJE

Na početku 21. stoljeća galvanostegija je u stagnaciji koja je započela oko 1980. g. U toku je, doduše, **komputerizacija** i **robotizacija** galvanskih postrojenja, ali to treba zahvaliti razvoju elektronike, a ne galvanotehnike. Danas je konkurentna sposobnost galvanostegije mala, čemu ima nekoliko razloga, ali najvažniji među njima je sve veća strogost **legislative** i **regulative** pri baratanju s toksičnim i drugim opasnim kemikalijama u skladu s preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), Europske unije (EU) i drugih institucija.

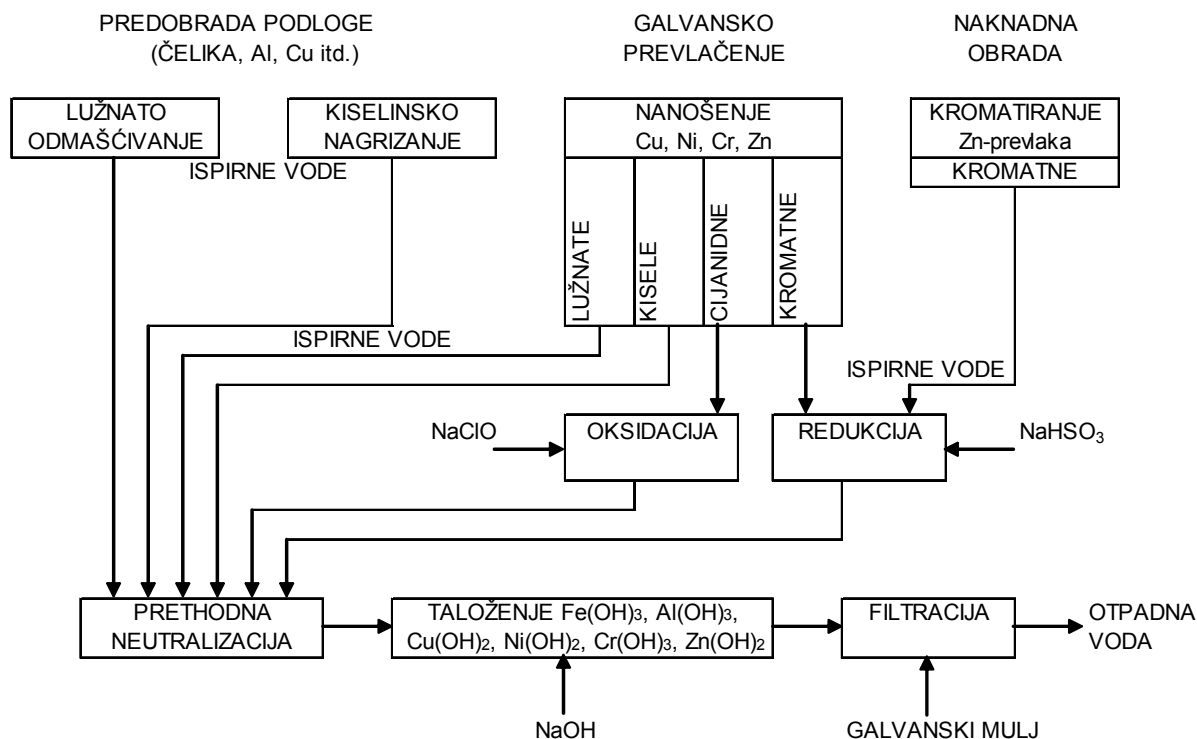
Galvanostegija, naravno, mora rabiti štetne kemikalije, pa se ubraja u "prljave" tehnologije. Stoga se u galvanizacijama već stotinjak godina provode mjere za zaštitu pri radu, a nakon 1960. g. pogoni se opremaju i uređajima za pročišćavanje ispirnih voda. Prevladava, naime svijest da se od štetnog učinka kemikalija moraju zaštititi ne samo neposredni radnici, nego i priroda, kako bi se osigurao održivi ekonomski razvoj. O toj su problematici 1992. g. u Rio de Janeiru Ujedinjeni narodi organizirali konferenciju, poslije koje su donešeni sve stroži nacionalni propisi o **sprečavanju zagađivanja vodotokova, atmosfere i tla**. Poštivanje tih propisa u galvanizacijama moguće je jedino ugradnjom skupih uređaja, što preopterećuje investitora, osobito u zanatstvu. Zato se broj malih galvanizacija krajem prošlog stoljeća počeo smanjivati, a i veće se galvanizacije sve češće preseljavaju s istoka na zapad, odnosno sa sjevera na jug, tj. u zemlje u tranziciji u Aziji i Južnoj Americi, pa i u Africi, jer su tamo propisi blaži ili se njihovo nepoštivanje ne kažnjava, a radna snaga je jeftinija. Valja istaći da je koncepcija održivog razvoja potpuno opravdana, ali da pri donošenju propisa ima i nepotrebnog pretjerivanja. Katkad se ne vodi računa o činjenici na koju je upozorio Paracelsus oko 1530. g. da je svaka tvar otrovna ako se predozira, a postaje neotrovna ako se doza dovoljno smanji. To vrijedi i za galvanske kemikalije koje će se i ubuduće morati koristiti da bi se osigurao privredni napredak.

Ostali uzroci stagnacije u galvanostegiji jesu:

- razvoj drugih postupaka nanošenja metalnih prevlaka (npr. napanjanja)
- minijaturizacija mnogih proizvoda (npr. u telefoniji), što otežava primjenu galvanostegije na njihovim dijelovima
- sve veća primjena i sve širi asortiman novih konstrukcijskih materijala koji su trajni i pouzdani i bez nanošenja prevlaka.

Utjecaj ovih uzroka stagnacije ipak je bitno manji od utjecaja sve strožih **ekoloških zahtjeva**, pa su oni prikazani **tabelarno**. Najvažniji se zahtjevi odnose na čistoću otpadnih voda, a za sada se mogu ostvariti precipitacijom metalnih hidroksida iz ispirnih voda (vidi **shemu** za tipičnu galvanizaciju u kojoj se izlučuju prevlake od Cu, Ni, Cr i Zn).

SHEMA KLASIČNOG TRETIRANJA GALVANSKIH ISPIRNIH VODA



OKSIDACIJA CIJANIDA: $2\text{NaCN} + 5\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 + \text{N}_2 + 5\text{NaCl}$

REDUKCIJA: $4\text{CrO}_3 + 6\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

Okosnicu današnje galvanostegije čine zaštitno, zaštitno-dekorativno, funkcionalno i reparaturno prevlačenje bakrom, niklom, kromom, cinkom (s kromatiranjem), kositrom, srebrom, zlatom, platinskim metalima (uglavnom paladijem i rodijem) te legurama spomenutih metala. Pritom su najvažniji postupci nanošenja višeslojnih prevlaka Cu, Ni, Cr, tvrdoga kromiranja te pocinčavanja koji se masovno rabe, i to osobito u automobilskoj i srodnoj industriji.

U perspektivi i dalje će jačati **ekološki pritisci** na galvanostegiju, zaoštravat će se i konkurentska bitka s drugim tehnologijama metalizacije kao i s novim materijalima, ali postoje realne šanse da galvanostegija ne samo preživi nego i da doživi renesansu ako se prilagodi strategiji održivog razvoja.

Ekološke će zahtjeve moći zadovoljiti samo galvanizacije velikog kapaciteta bilo da rade u okviru snažnog poduzeća, bilo da se bave **uslužnom djelatnošću** za potrebe regionalne industrije. Male

uslužne radionice neće opstati bez trajne kooperacije s većim poduzećima. Kao što proizlazi iz tabelarnog prikaza, neke ekološke zahtjeve galvanostegija vjerovatno neće moći ispuniti (npr. odustajanje od primjene spojeva 6-valentnoga Cr), dok će druge zahtjeve uz manje ili veće teškoće zadovoljiti (npr. odustajanje od primjene halogeniranih ugljikovodika za odmašćivanje, napuštanje kadmiranja i izlučivanja Pb i Pb-legura). Potpuno napuštanje cijanidnih elektrolita neće biti moguće u dogledno vrijeme. Količinu otpadne vode trebat će smanjiti na minimum, pa će galvanizacije morati biti opremljene uređajima za **reciklažu** uz korištenje ionskih izmjenjivača, elektrodijalize, reverzne osmoze itd.

Među alternativnim metodama metalizacije najveću konkurentsku sposobnost s ekološkog i dekorativnog stajališta ima fizikalno vakumsko napanje, tzv. **PVD-postupak** (Physical Vapour Deposition). Taj će postupak sve češće kombinirati s galvanskim prevlačenjem

VAŽNIJI EKOLOŠKI ZAHTEVI ZA PROMJENAMA U GALVANOSTEGIJI

Zahtjev za promjenom postupka	Moguće rješenje i teškoće u provođenju
Odustati od odmašćivanja halogeniranim ugljikovodicima (trikloretnom, trikloretilenom, perkloretilenom, freonima itd.)	Zamjena halogeniranih ugljikovodika, koji vrlo efikasno odmašćuju obratke, drugim sredstvima (npr. silikatnim i boratnim otopinama, primjenom deterđentata) uz izvjesno smanjenje efikasnosti i brzine odmašćivanja.
Napuštanje primjene cijanidnih elektrolita za nanošenje Cu, Zn, Cd, Ag, Au, CuZn-legura (mesinga), CuZn-legura (bronce).	Primjena necijanidnih elektrolita, koji imaju manju moć raspodjele, tj. sposobnosti izlučivanja prevlake ravnomjerne debljine na makroprofilu obratka; Cu-prevlake izlučene iz necijanidnih elektrolita, usto, slabo prijanjaju na čelik.
Odustati od primjene Cr(VI)-spojeva u elektrolitima za kromiranje.	Pokušava se primijeniti elektrolite na bazi Cr(III)-spojeva, ali se iz njih za sada ne uspijeva dobiti kvalitetne prevlake, pa je zahtjev nemoguće provesti.
Ne primjenjivati kadmiranje.	U većini slučajeva prevlake Cd uspješno se zamjenjuju Zn-prevlakama. Za zaštitu čelika od korozije Zn-prevlake su podjednako efikasne. Cd-prevlake su daleko otpornije jedino u lužnatim medijima. Cd-prevlake se lakše leme od Zn-prevlaka, a prikladnije su i za obratke s narezima, koje treba rastavljati jer se Zn-prevlake često "zajedu".
Ne primjenjivati poolovljavanje ni nanošenje prevlaka od Pb-legura (npr. PbSn-prevlaka).	Za zaštitu od korozije u kiselim sulfatnim medijima Pb-prevlake su nezamjenjive. Dobra lemljivost Pb- i PbSn-prevlaka ostvarljiva je nanošenjem prevlaka od Sn i Sn-legura bez Pb.
Odustati od primjene kromiranja galvanskih prevlaka Zn i Cd, da bi se izbjegao rad s otopinama koje sadrže Cr(VI).	Kromatiranjem se bitno povećava otpornost Zn- i Cd-prevlaka u industrijskoj i morskoj atmosferi. Neke vrste kromiranja mogu se provesti u medijima s Cr(III)-spojevima, a u literaturi se navodi da se kromiranje Zn može uspješno zamijeniti obradom u otopinama s Mo-, Zr-, odnosno Ti-spojevima.