

Elektrokemijsko pocinčavanje ugljičnog čelika

Bakotić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:940418>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor
Doc. dr. sc. Vesna Alar

Ivan Bakotić

Zagreb, 2010.

Izjava

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Elektrokemijsko pocinčavanje ugljičnog čelika" izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete i uporabu navedene literature.

Bakotić Ivan

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj obitelji na razumijevanju, podršci i prije svega strpljenju iskazanom tijekom mog studiranja.

Zahvaljujem se i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, a posebno svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesni Alar i Ivanu Stojanoviću dipl. ing. zbog savjeta i velike pomoći tijekom izrade ovog rada.

Sažetak diplomskog rada

Diplomski rad sastoji se od dvije cjeline:

- Teorijskog dijela
- Eksperimentalnog dijela

U teorijskom dijelu obrađena je problematika nanošenja galvanskih prevlaka, opisane su metode predobrade osnovnog materijala, naknadne obrade prevlaka te je opisan cink kao materijal koji se često koristi za prevlačenje.

Eksperimentalni dio sastoji se od galvanskog (elektrokemijskog) pocinčavanja uzoraka od ugljičnog čelika, mjerenja debljine dobivenih prevlaka te ispitivanja njihovog ponašanja u slanoj i vlažnoj komori, odnosno njihove korozijske postojanosti.

SADRŽAJ:

1	UVOD	1
2	UGLJIČNI ČELICI	2
3	KOROZIJA	6
3.1	Vrste korozija	6
3.2	Spriječavanje korozije	8
3.3	Ekonomski značaj korozije	9
4.	CINK I NJEGOVE PREVLAKE	11
4.1	Svojstva cinka i njegovih prevlaka	11
4.2	Korozija cinka	12
4.2.1	Galvanska korozija cinka	14
4.2.2	Korozija cinka u atmosferi	15
4.2.3	Korozija cinka u neutralnim otopinama	16
4.2.4	Utjecaj otopljenog kisika i ostalih plinova na koroziju u vodenim otopinama	18
4.2.5	Utjecaj tvrdoće vode na koroziju u vodenim otopinama	18
4.2.6	Utjecaj temperature na koroziju u vodenim otopinama	18
4.2.7	Utjecaj tvrdoće vode na koroziju u vodenim otopinama	19
4.2.8	Utjecaj prisutnosti sumpora	19
4.2.9	Utjecaj otopljenih soli na koroziju u vodenim otopinama	19
4.2.10	Utjecaj prisutnosti mikro i makro organizama	20
4.2.11	Korozija cinka u kiselinama	20
4.2.12	Korozija cinka u lužinama	21
4.2.13	Korozija cinka u organskim otopinama	21
5	ZAŠTITNO PREVLAČENJE	22
6	GALVANIZACIJA	24
6.1	Opće značajke galvanskih postupaka	24
6.2	Katodno iskorištenje struje	26
6.3	Anodno iskorištenje struje	27
6.4	Moć raspodjele galvanskih postupaka	28
6.5	Metode predobrade	30
6.5.1	Odmašćivanje	30
6.5.1.1	Vrste odmašćivanja	30
6.5.1.2	Odmašćivanja u organskim otapalima	31
6.5.1.3	Odmašćivanje vodenim otopinama	32
6.5.1.4	Ostale metode odmašćivanja	34
6.5.2	Mehanička predobrada	34

6.5.2.1	Vrste mehaničke predobrade	34
6.5.2.2	Brušenje i poliranje abrazivnim alatima i sredstvima	35
6.5.2.3	Brušenje i poliranje abrazivnim tijelima i zrcima	36
6.5.2.4	Poliranje utiskivanje	37
6.5.2.5	Četkanje	37
6.5.2.6	Predobrada mlazom	38
6.5.3	Kemijska predobrada	39
6.5.3.1	Vrste kemijske predobrade	39
6.5.3.2	Kemijsko nagrivanje crnih metala kiselim otopinama	39
6.5.3.3	Kemijsko nagrivanje crnih metala ostalim sredstvima	41
6.5.3.4	Elektrolitičko nagrivanje	42
6.5.3.5	Kemijsko poliranje	44
6.5.3.6	Elektrolitičko poliranje	44
6.5.3.7	Jetkanje materijala	46
6.5.3.8	Kemijsko uklanjanje anorganskih onečišćenja	46
6.5.4	Uklanjanje prevlaka	47
6.5.4.1	Uklanjanje metalnih prevlaka	47
6.5.4.1	Uklanjanje anorganskih nemetalnih prevlaka	48
6.5.4.1	Uklanjanje organskih prevlaka	48
6.5.5	Metode predobrade karakteristične za galvanizaciju	49
6.6	Galvanske kupelji	49
6.6.1	Kontrola i održavanje galvanske kupelji	52
6.7	Naknadna obrada	55
6.8	Kontrola gotovog proizvoda	56
7	EKSPERIMENTALNI DIO	57
7.1	Pocinčavanje uzoraka na liniji za galvanizaciju	57
7.2	Mjerenje debljine prevlake	62
7.3	Ispitivanje uzoraka u slanoj komori	63
7.3.1	Stanje uzoraka nakon 24 sata ispitivanja u slanoj komori	63
7.3.2	Stanje uzoraka nakon 72 sata ispitivanja u slanoj komori	64
7.4	Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori	67
7.5	Opažanja nakon obavljanja eksperimentalnog dijela rada	68
8	ZAKLJUČAK.....	69
9	LITERATURA	70
10	PRILOG	71

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura i sastav okujine na niskougljičnom čeliku izloženom zraku iznad 575 °C	2
Slika 2. Metode uočavanja korozije	8
Slika 3. Troškovi prouzročeni korozijom u SAD	10
Slika 4. Mehanizam galvanске zaštite čelika cinkovom prevlakom	11
Slika 5. Utjecaj pH na brzinu korozije cinka	17
Slika 6. Utjecaj temperature na brzinu korozije u otvorenom izatvorenom sustavu	19
Slika 7. Utjecaj koncentracije NaCl na brzinu korozije cinka	20
Slika 8. Hullova ćelija za 250 cm ³ elektrolita	54
Slika 9. Oprema za galvanizaciju.....	57
Slika 10. Postupak galvanškog pocinčavanja	59
Slika 11. Uzorci 1 – 12 nakon pocinčavanja	60
Slika 12. uzorci 13 – 24 nakon pocinčavanja	61
Slika 13. Uzorci 25 – 27 nakon pocinčavanja	62
Slika 14. Mjerenje uređajem za mjerenje debljine prevlake	62
Slika 15. Slana komora u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu	63
Slika 16. Izgled uzoraka nakon 24 sata ispitivanja u slanoj komori	64
Slika 17. Uzorci 1 – 12 poslije ispitivanja u slanoj komori	65
Slika 18. Uzorci 13 – 24 poslije ispitivanja u slanoj komori	66
Slika 19. Uzorci 25 – 27 poslije ispitivanja u vlažnoj komori.....	67

POPIS TABLICA

Tablica 6.1 Svojstva nekih koncentriranih kiselina.....	40
Tablica 7.1 Parametri pocinčavanja.....	58
Tablica 7.2 Uvjeti ispitivanja u slanoj komori.....	63
Tablica 7.3 Uvjeti ispitivanja u vlažnoj komori.....	66

1. UVOD

Materijalni proizvodi ljudskog društva izloženi su različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na te proizvode smanjujući njihovu upotrebnu vrijednost. Konačna posljedica tog djelovanja obično je neupotrebljivost proizvoda nakon određenog vijeka trajanja te je vrlo štetna ukoliko do nje dođe prije tehničkog zastarijevanja [1]. Materijal je stoga potrebno zaštititi, a najraširenija metoda zaštite materijala je nanošenje prevlaka koje konstrukcijski materijal odvajaju od agresivne okoline.

Osim zaštite od korozije, primarna svrha prevlačenja može biti: postizanje određenih fizikalnih svojstava površine (npr. toplinsko ili električno izoliranje, smanjenje prijelaznog električnog otpora, smanjenje trenja itd.), zaštita od mehaničkog trošenja, postizanje estetskog dojma, povećanje dimenzija istrošenih dijelova (regeneracija), odnosno popravak loših proizvoda.

Da bi se postigla trajnost prevučениh objekata, u svim je spomenutim slučajevima ipak potrebno da prevlake ujedno djeluju antikorozivno.

Postupci prevlačenja sastoje se od predobrade, nanošenja prevlaka i eventualno završne obrade [2].

Jedan od načina nanošenja prevlake na površinu osnovnog materijala je prevlačenje metalnim prevlakama galvanskim postupcima. Jedna od prednosti primjene ovog postupka je raznovrsnost metala koji se mogu nanijeti, a među kojima je i cink [3].

Izbor cinka kao materijala za galvansko prevlačenje ima čitav niz prednosti među kojima su: vrlo velika korozijska otpornost prema slatkoj i morskoj vodi te sumpornom dioksidu, izvrsna lemljivost, dobra električna vodljivost, pružanje dobre korozijske zaštite i u slučaju oštećenja prevlake itd. [4]

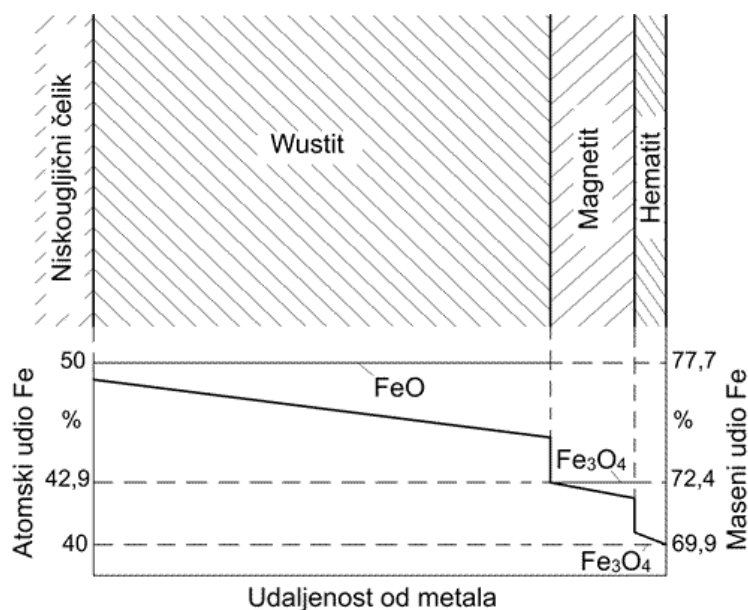
2. UGLJIČNI ČELICI

Ugljični čelik je metalna legura, kombinacija dva elementa, željeza (Fe) i ugljika (C), gdje su ostali elementi prisutni u tolikim omjerima da ne utječu na osobine legure. Prema sadržaju ugljika dijele se na niskougljične (od 0,05 do 0,3 %C), srednouglijčne (od 0,3 do 0,6 %C) i visoko ugljične (više od 0,6 %C) čelike [5].

U ugljičnim čelicima kao elementi pratioci osim ugljika nalaze mangan i silicij, a u vrlo malim količinama i sumpor i fosfor.

U vrućim oksidativnim plinovima koji najčešće sadrže O_2 , CO_2 i vodenu paru nelegirani ugljični čelici sporo oksidiraju već između 200 i 400°C, pri čemu nastaju slojevi $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, odnosno $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (hematit, crveno željezo(III)-oksid). U području 400 do 575°C oksidacija je i dalje spora, a nastali oksid crne boje (okujina, ogorina) sastoji se od međusloja Fe_3O_4 (magnetit, crno željezo(II,III)-oksid). Iznad 575°C oksidacija se naglo ubrzava i nastaje okujina koju čine deblji sloj FeO (wústit, bezbojno željezo(II)-oksid) neposredno uz metal, tanji sloj magnetita i površinski prozirni film hematita. Ova okujina ima slabu zaštitnu sposobnost zbog loših svojstava wústita. Povećanjem sadržaja ugljika ili silicija nešto se poboljšava postojanost ugljičnih čelika u vrućim oksidativnim plinovima.

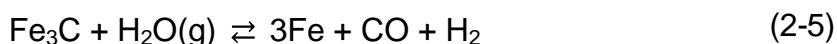
Na slici 1. vidi se da wústit i magnetit imaju manjak, a hematit višak željeza u odnosu na stehiometrijski sastav.



Slika 1. Struktura i sastav okujine na niskougljičnom čeliku izloženom zraku iznad 575 °C

Posebno treba spomenuti vrlo brzu, tzv. *katastrofalnu oksidaciju* u vrućim plinovima izgaranja uz prisutnost pepela u kojem ima V_2O_5 . Takav pepeo ima nisko talište, naročito ako sadrži Na_2O , K_2O ili Na_2SO_4 . Naslage takvog pepela lako se tale na površini metala otapajući okujine i tako u potpunosti uklanjaju zaštitni oksidni sloj. Karakter korozije tada je miješavina kemijskog i elektrokemijskog jer se odvija i u vrućem oksidativnom plinu i u talini pepela koje je zapravo elektrolit. Katastrofalna oksidacija redovito se pojavljuje u oblicima opće i interkristalne korozije.

Uz oksidaciju, u vrućim plinovima teče i nepoželjni proces *razugljičavanja* čelika. Kod tog procesa dolazi do uklanjanja ugljika iz metala reakcijama cementita (Fe_3C) s kisikom, odnosno drugim oksidativnim sastojcima plina prema jednadžbama 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5 i 2-6:



Do razugljičavanja može doći i djelovanjem vodika na visokim temperaturama, pri čemu nastaje metan, što pokazuju jednadžbe 2-7 i 2-8:



Sve prikazane reakcije su ravnotežne, što znači da one promjenom termodinamičkih uvjeta (tlaka, temperature i sastava agresivnog plina) mogu teći i u suprotnom smjeru uzrokujući *naugljičavanje* nelegiranih čelika koje također može biti štetno. Uz uvjete pod kojima se metal oksidira taj smjer redovito odgovara razugljičavanju.

Nelegirani čelik razugljičavanjem postaje mekši, smanjuje mu se otpornost na trošenje, a čvrstoća i granica zamora opadaju. Da li će se razugljičavanje zapaziti u praksi, ovisi o omjeru brzina procesa razugljičavanja i oksidacije. Ako je taj omjer nizak, metal neće biti uočljivo razugljičen jer i cementit, i grafit, i razugljičavanjem nastalo željezo daju okside. Ako je međutim spomenuti omjer dovoljno visok,

metal će se brže razugljičavati nego što će se oksidirati pa će se u njemu pojaviti površinsko razugljičeno područje, a ispod njega i prijelazno, djelomično razugljičeno područje.

Povećani sadržaj vodene pare posebno utječe na ubrzavanje razugljičavanja, a donekle i na povećanje sadržaja ugljik(IV)-oksida u vrućim plinovima.

Izlaganjem čelika plinovima koji sadrže vodik pri temperaturama većim od 250°C dolazi do *vodikove bolesti*. Glavna posljedica ove pojave je krhkost čelika. Vodikovi se atomi otapaju u čeliku izazivajući napetosti i postupno prelaze u molekulsko stanje. Meki čelik zahvaćen vodikovom bolešću često se u unutrašnjosti raslojava, a na njegovoj se površini pojavljuje mjehuri. U tvrdom čeliku nastaju pukotine koje imaju zarezno djelovanje pa na taj način vrlo nepovoljno utječu na čvrstoću. Vodik otopljen u površinskom sloju uklanja se zagrijavanjem, eventualno uz primjenu vakuuma, čime se smanjuje krhkost. Takvim postupkom se iz čelika uklanja samo atomski vodik pa u njemu ostaje dio vodika izlučen na mjestima defekata rešetke ili na granicama zrna kao H₂. U metalu zaostaje i metan nastao reakcijom otopljenog vodika prema jednadžbama 2.7 i 2.8.

U mazivima i tekućim gorivima nelegirani je čelik prilično su otporan na kemijsku koroziju, čak i u prisutnosti spojeva dvovalentnog sumpora.

U atmosferi, vodi i vodenim otopinama soli koje nisu inhibitori kao i u tlu nelegirani čelik hrđa, odnosno na njemu nastaje smjesa oksida, hidroksida i oksidhidrata dvovalentnoga i trovalentnog željeza koja nema zaštitnih svojstava. Zadržavajući vlagu na površini metala nastala hrđa čak ubrzava koroziju. Boja ove korozije varira od žute preko crvene i smeđe do crne, a što je nijansa svjetlija to je veći sadržaj vlage. Hrđanje obično teče kao neravnomjerna opća korozija uz kisikovu depolarizaciju. U vodi i vodenim otopinama u početnom stadiju nastaju lokalna žarišta korozije ispunjena elektrolitom i pokrivena nakupinama hrđe (tzv. korozijski čvorići ili tuberkuli).

Ugljični čelici otapaju se u kiselim elektrolitima uz vodikovu depolarizaciju i pojavu vodikove bolesti, a vrlo su postojani u kiselinama koje ih pasiviraju bilo jakim oksidativnim djelovanjem bilo taloženjem njihovih aniona s Fe²⁺-ionima u obliku netopljivih spojeva na površini metala. U koncentriranoj nitratnoj kiselini (w>40%) i u otopinama kromatne kiseline dolazi do pasiviranja oksidnim filmovima. U koncentriranoj sulfatnoj kiselini (w = 70 do 98 %) postojanost uzrokuje netopljivi

FeSO₄, a u koncentriranoj fluoridnoj kiselini (w > 70 %) FeF₂. Relativno je spora i korozija ugljičnih čelika u fosfatnoj kiselini (H₃PO₄) zbog male topljivosti nastalih željeznih fosfata.

U lužnatim elektrolitima ugljični čelici dosta polagano korodiraju zbog zaštitnog djelovanja hidroksida i oksida željeza, a u otopinama s pH-vrijednoću većom od 11,5 praktički nema korozije. Samo se u vrućim koncentriranim otopinama jakih lužina (NaOH, KOH) uz pH ~ 14 pojavljuje korozija interkristalnog oblika i uzrokuje krhkost (tzv. *kaustična krhkost*).

Korozija čelika u elektrolitima ubrzava se kontaktom s plemenitijim metalima, kao što su bakar, srebro, zlato, platina, njihove legure itd. Opasan je i kontakt s legiranim crnim metalima koji su gotovo uvijek plemenitiji od nelegiranih crnih metala. Od elemenata-pratilaca željeza u nelegiranim ugljičnim čelicima nepovoljno djeluje ugljik, i to uglavnom na korozijsku postojanost u kiselinama. Povećani sadržaj sumpora u čeliku ubrzava atmosfersku koroziju i koroziju u kiselinama. Isto tako i prisutnost fosfora pospješuje koroziju u kiselinama iako inače redovito usporava atmosfersku koroziju [1].

3. KOROZIJA

Korozija (lat. *corrodere*=nagrizati) je štetno i nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala (posebno metala) kemijskim djelovanjem plinova, para ili kapljevina iz okoliša, odnosno kemijskom reakcijom barem jedne faze ili komponente materijala i barem jedne komponente okoline. Iako i nemetali korodiraju, u strojarstvu je najvažnija korozija metala, pa će nadalje u tekstu na nju biti stavljen naglasak.

Korozijom atom metala iz kristalne rešetke direktno reagira s nekom molekulom iz okoline tvoreći molekulu spoja (korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija), ili se taj atom gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion (korozija u elektrolitima ili elektrokemijska korozija).

3.1. Vrste korozija

Korozija se može klasificirati prema mehanizmu procesa, prema razdiobi na površini materijala, prema vremenskom tijeku, prema materijalu koji korodira i prema korozivnom mediju.

Najvažnija je podjela prema mehanizmu procesa, gdje se razlikuju slijedeće vrste korozije:

- kemijska (neelektrokemijska) korozija metala koja se odvija u električki nevodljivim fluidima (neelektrolitima)
- elektrokemijska korozija metala koja se odvija u električki vodljivim kapljevinama (elektrolitima)
- korozija nemetala u fluidima.

Osim ovih, posebnim se vrstama korozije smatraju procesi koji se odvijaju uz istodobno ili uzastopno djelovanje nekemijskih utjecaja:

- napetosna korozija (tenzokorozija) uz statičko vanjsko ili unutarnje (zaostalo) vlačno naprezanje, s posljedicom pojave pukotina i loma
- korozijski umor koji se javlja uz dinamičko opterećenje kod kojeg se naprezanje učestalo mijenja po veličini ili čak po predznaku, s posljedicom pojave pukotina i loma
- erozijska korozija i udarni napad u brzim strujama kapljevina, a osobito u suspenzijama tvrdih čestica
- kavitacijska korozija u turbulentnim strujama kapljevina

- tarna korozija u uvjetima habanja dosjednih ploha koje vibriraju
- biološka korozija (biokorozija) potaknuta djelovanjem živih bića, posebice mikroba (mikrobna korozija)
- fotokemijska degradacija materijala
- korozija uslijed lutajućih struja kojoj je uzrok električno polje narinuto iz vanjskog izvora struje na metal u elektrolitu (npr u moru i tlu).

Prema razdiobi na površini materijala, razlikujemo slijedeće oblike korozije:

- opća, koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala, a može biti ravnomjerna (u praksi manje opasna jer se proces lako prati, pa se može predvidjeti kad objekt treba zamjeniti novim) ili neravnomjerna
- lokalna (mjestimična), koja zahvaća dio površine materijala, a koja može biti pjegasta (školjkasta), tj ograničena na pojedine dijelove kojima je površina relativno velika u odnosu na dubinu, ili jamičasta (rupičasta, točkasta, odnosno pitting (eng. pit=jama)), koja je usko lokalizirana na približno kružnim žarištima na površini, pri čemu je dubina oštećenja relativno velika
- interkristalna (intergranularna), koja napreduje uzduž granica zrna (kristalita), a na površini je često nevidljiva
- selektivna korozija, koja različitom brzinom napada pojedine komponente, odnosno faze, višekomponentnih ili višefaznih materijala, a može biti opća ili lokalna.

Pjegasta, a pogotovo točkasta korozija mnogo su opasnije od opće korozije jer se mnogo teže prate njihovi procesi pa su moguće havarije, osobito u mehanički opterećenim konstrukcijama.

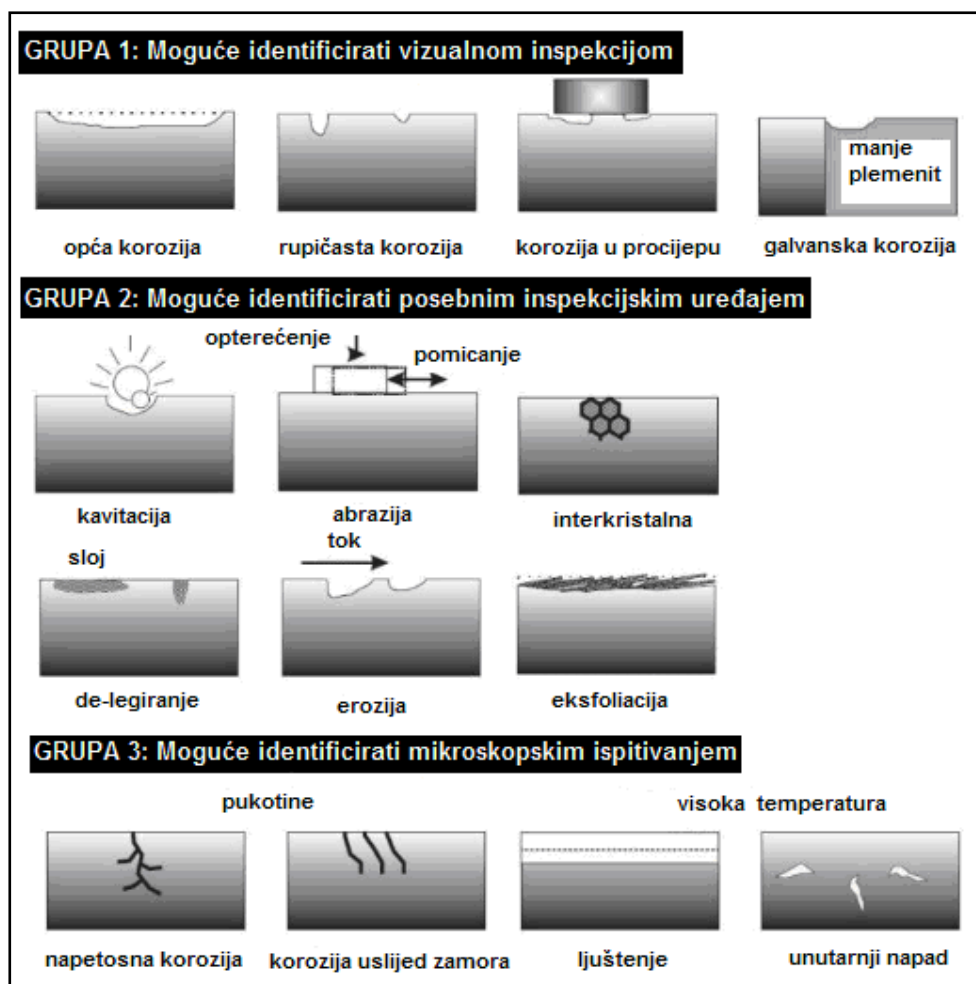
Interkristalna korozija širi se uzduž granica metalnog zrna u dubinu. Ova vrsta korozije može dugo ostati nezamjećena, što je čini najopasnijom, najviše zbog naglog smanjenja čvrstoće elemenata. Posljedica interkristalne korozije je lom ili čak raspad metala u zrna.

U praksi se često javljaju kombinacije više oblika korozija, pa npr. točkasta korozija može biti prekrivena općom.

Po vremenskom tijeku procesa razlikuju se linearna, usporena, ubrzana, miješana i diskontinuirana korozija. Linearna korozija odvija se konstantnom brzinom, kod usporene proces se usporava, kod ubrzane ubrzava, a kod miješane i

diskontinuirane, brzine procesa se postupno ili naglo mjenjaju u pojedinim razdobljima.

Slika 2. prikazuje pojedine vrste korozije i metode koje je potrebno primijeniti za njihovu identifikaciju.



Slika 2. Metode uočavanja korozije [5]

3.2. Sprječavanje korozije

Metode sprječavanja korozije temelje se na teoriji korozijskih procesa, na način da se izmjenama unutarnjih ili vanjskih korozijskih faktora usporava ili zaustavlja proces. Te metode mogu se temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, na sniženju energetske razine sustava ili na poboljšanju zaštitnih svojstava korozijskih produkata.

Jedan od načina da se smanji ili poništi kemijski afinitet je nanošenje zaštitne prevlake na metal. Ovo je ujedno i najraširenija metoda zaštite od korozije.

3.3. Ekonomski značaj korozije

Korozija smanjuje masu i upotrebnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda ili proizvoda. Ona skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme te različitih proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, smanjuje proizvodne kapacitete, pogoršava kvalitetu proizvoda itd. Zbog svega toga u privedi kao cjelini nastaju golemi gubici koji se mogu se podijeliti na:

- izravne, izazvane većim troškovima zbog ranije zamjene korodirane opreme te zbog održavanja i provođenja zaštite
- neizravne, povezane sa smanjenjem vrijednosti proizvodnje, a time i s manjim prihodima

Sve provedene studije pokazuju da korozija ima trajni negativni učinak na bruto nacionalni proizvod (BNP). Godišnja financijska šteta od korozije u SAD prema prvoj studiji tog tipa, provedenoj 1949. godine u SAD, procijenjena je na 5,5 milijardi dolara ili 2,1% bruto nacionalnog proizvoda. Od tada su slična istraživanja provedena u mnogim zemljama, a kao zajednički zaključak proizašao podatak da se godišnja šteta zbog korozije kreće u rasponu 1-5% BNP svake od zemalja.

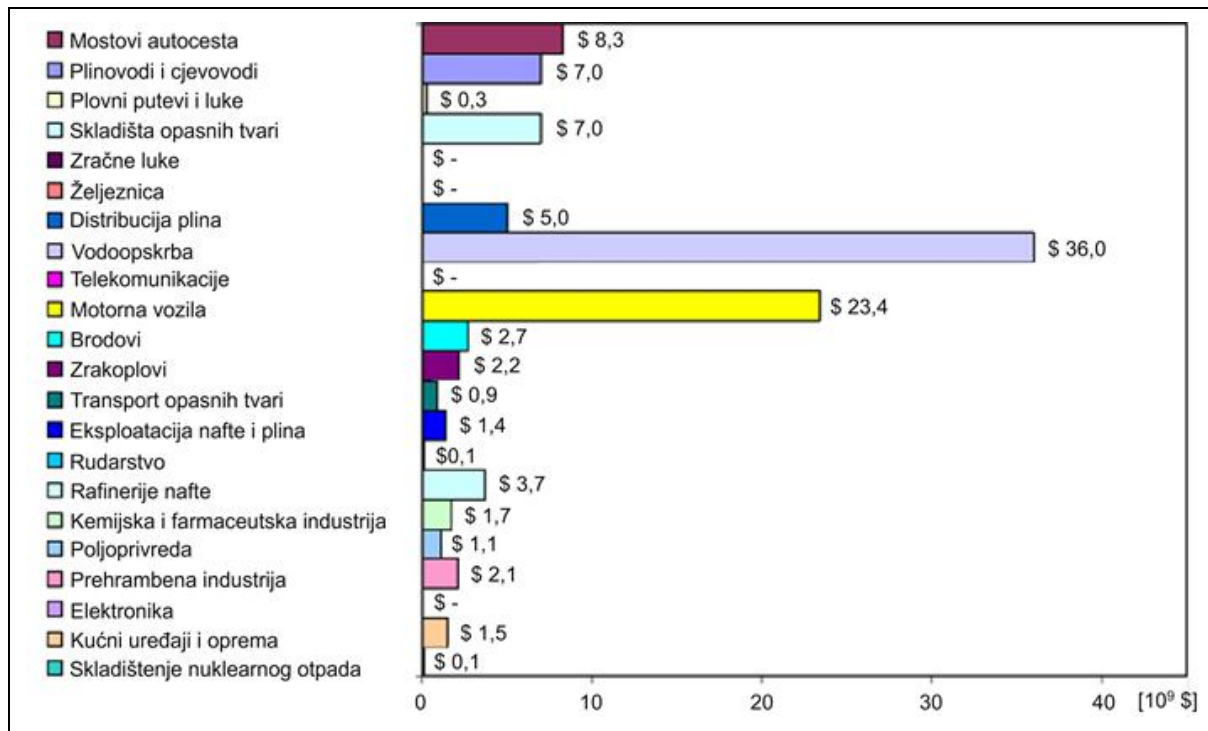
Većina provedenih studija dijeli ukupne troškove zbog korozije na dva dijela:

1. Troškovi koji su se mogli izbjeći da su se bolje provodile mjere kontrole
2. Troškovi čije snižavanje zahtjeva uvođenje nove i naprednije tehnologije.

Predložene smjernice i načini za smanjenje troškova zbog korozije sastavni su dio izvješća većine ovih istraživanja. Među njima se izdvajaju kao najvažnije ove preporuke:

1. Bolje širenje i razmjena postojećih informacija kroz razne treninge i edukacije, tehnički nadzor, te istraživanje i unaprjeđivanje metoda u ovoj problematici.
2. Koristiti se ekonomičnijim dostupnim sredstvima za sprječavanje korozije [6].

Slika 3. prikazuje troškove u pojedinom sektoru prouzročene korozijom u SAD-u 1998. godine, izražene u milijardama dolara.



Slika 3. Troškovi prouzročeni korozijom u SAD [7]

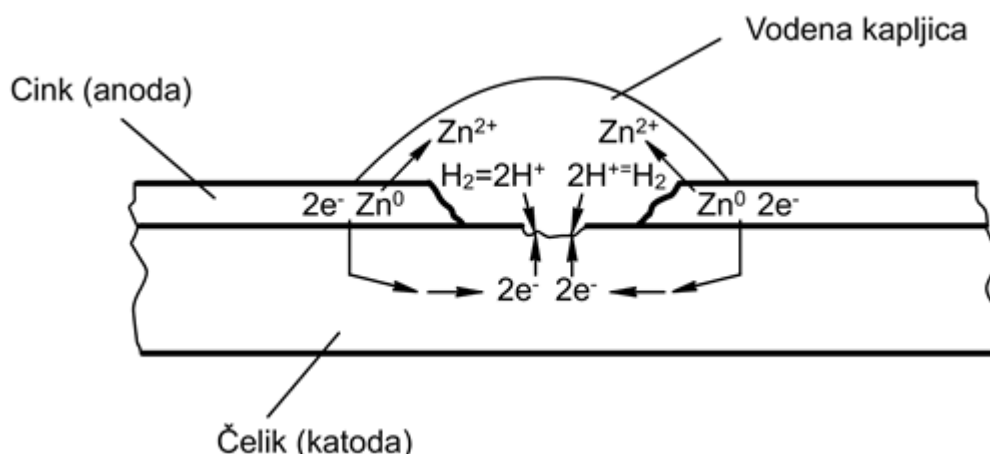
4. CINK I NJEGOVE PREVLAKE

4.1. Svojstva cinka i njegovih prevlaka

Cink je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Zn, atomski (redni) broj mu je 30, a atomska masa mu iznosi 65,409. Spada u skupinu metala, sjajne je plavkasto-bijele boje. Dobar je vodič električne struje [5]. Na vlažnom zraku i u vodi se po površini prekrije slojem bijelog oksida i karbonata cinka, koji ga dalje štiti od atmosferske korozije [8].

On je neplemenit metal u nekim sredinama sklon kemijskoj pasivnosti zbog nastajanja netopivih slojeva produkata korozije. Ima prilično loša mehanička svojstva i nisko talište koje iznosi 419,5 °C. Zagrijavanjem iznad 250 °C zbog pojave krhkosti mehanička svojstva se naglo dodatno pogoršavaju. Te činjenice ograničavaju primjenu cinka kao konstrukcijskog materijala, te su za tu svrhu značajnije legure cinka.

Cink se najviše koristi u obliku prevlaka koje primjerice vrlo djelotvorno štite ugljični čelik od korozije u atmosferi i prirodnim vodama zbog zaštitnog djelovanja sloja korozije[1]. Prema nekim podacima, od ukupne svjetske proizvodnje cinka oko 45% koristi se za pocinčavanje, a najviše za pocinčavanje čelika [10]. Cinkova prevlaka štiti osnovni metal na dva načina: kao barijera između osnovnog metala i okoliša te kao galvanski protektor (slika 4.), bez obzira na način na koji je prevlaka nanesena.



Slika 4. Mehanizam galvanske zaštite čelika cinkovom prevlakom [3]

Zaštitna moć cinkove prevlake to je veća što je deblja prevlaka [11]. Zaštitno djelovanje na ogoljena mjesta čelične površine ostvaruje se i lokalnim povećanjem

pH-vrijednosti uslijed spore korozije prevlake [1]. U usporedbi s drugim metalima, cink je relativno jeftin i preferira se kada je u pitanju zaštita od atmosferske korozije.

Galvansko prevlačenje cinkom provodi se u kiselim kloridnim, alkalnim necijanidnim, i najčešće (oko 70%) u cijanidnim kupkama. Pri tome treba biti oprezan jer su cinkove cijanidne kupke vrlo otrovne. Najčešća debljina prevlaka je 2 do 5 μm .

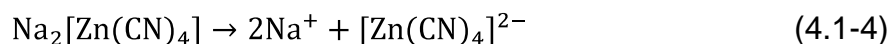
Osnovne cinkove soli koje služe za pripremu kiselih elektrolita su Zn-sulfat i Zn-fluorid, koji disociraju prema reakcijama (4.1-1) i (4.1-2).



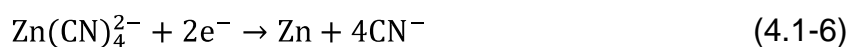
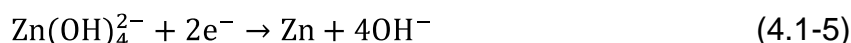
U elektrolitu je cink prisutan Zn^{2+} ion. Prema tome cink na katodi nastaje na katodi prema reakciji (4.1-3).



Primarna komponenta cijanidnih elektrolita za pocinčavanje je kompleksna sol natrijev cinkcijanid $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, koji disocira prema reakciji (4.1-4).



Prema tome, cink je u elektrolitu vezan u kompleksnim anionima i nastajanje galvanizacijom može se prikazati reakcijom redukcije Zn-aniona, prema (4.1-5) i (4.1-6).



Da bi koncentracija cinkovih iona u kupci tijekom galvanizacije bila konstantna, potrebno je koristiti taljive anode od cinka [9].

4.2. Korozija cinka

Cink vrlo sporo korodira (manje od 0,05 milimetara na godinu) čak i u morskoj vodi. U prirodnim sredinama cink korodira mnogo sporije od ugljičnog čelika.

Brzina korozije cinka u otopinama cijanida velika je zbog nastajanja topivih kompleksnih soli, a slične pojave se pojavljuju i u otopinama amonijaka, amonijevih

soli i amina. U vrućim oksidativnim plinovima cink dosta sporo korodira zbog nastajanja zaštitnog sloja cinkovog oksida ZnO. Ta brzina u zraku pri temperaturi od 390°C iznosi tek oko 0,1 milimetar na godinu. Cink se u atmosferi prevlači bijelim spojevima bazičnih soli (smjesa hidroksida i karbonata, sulfata ili klorida), koji imaju zaštitno djelovanje.

Cink je relativno nestabilan u atmosferi jako zagađenoj kloridima. Razlog je higroskopnost kloridne hrđe, što jako smanjuje njenu sposobnost zaštite. Cinkova prevlaka debljine 25 µm štiti čelik od hrđanja 10 do 30 godina u seoskoj, 8 do 16 godina u primorskoj i 4 do 6 godina u industrijskoj atmosferi.

U vodi, slabo kiselim, slabo lužnatim i neutralnim otopinama cink se često kemijski pasivira, pa je u takvim uvjetima postojan. U slatkoj vodi cink štite površinski slojevi produkata korozije koji pretežno sadrže cinkov hidroksid $Zn(OH)_2$, a postojani su u području pH-vrijednosti između 5,2 i 12,3. Porastom temperature vode i vodenih otopina iznad 55°C slabe zaštitna svojstva slojeva na osnovi cinkovog hidroksida.

Dodir cinka s prehrambenim proizvodima, pogotovo onim kiselijim, nije dopušten jer veća količina cink-iona može izazvati blago trovanje. Zbog činjenice da pitka voda praktički ne izaziva koroziju cinka, njihov dodir nije opasan.

Cink brzo korodira u gotovo svim kiselinama uz vodikovu depolarizaciju, a korodira i u lužinama pri $pH > 12,3$ kada, također uz vodikovu depolarizaciju, nastaju cinkati, $Zn(OH)_4^{2-}$, dajući lako topive soli.

Cink je neplemenitiji od ugljičnog čelika u većini elektrolita, pa čak i od aluminijskog, pa on u vodljivim sredinama u kontaktu s drugim metalima, izuzev magnezija, ubrzano korodira.

Najčešći su elementi-pratioci cinka kadmij, bakar i željezo koji pogoršavaju njegovo korozijsko ponašanje. Rafinacijom, operacijom kojom se uklanjaju željezo i bakar koji su zbog niskog prenapona vodika vrlo djelotvorne katode korozijskih članaka, usporava se korozija u kiselinama. Međutim, rafinacijom se, i to prvenstveno zbog smanjenja sadržaja željeza ispod 0,0014%, ubrzava korozija cinka koji je u kontaktu s plemenitijim metalima jer on tada gubi mogućnost kemijskog pasiviranja.

Vodikova depolarizacija, a time i proces korozije u kiselinama, usporava se legiranjem cinka malim količinama metala visokog prenapona vodika. Primjerice dodavanjem 0,1% žive smanjuje se brzina otapanja u 10%-tnoj vodenoj otopini sulfatne kiseline (H_2SO_4) za 91%, a dodavanjem 0,1% olova za 80%, dok male

količine aluminija (manje od 0,4%) usporavaju oksidaciju cinka u zraku oko 100 puta [1].

4.2.1. Galvanska korozija cinka

Galvanska korozija služi kao odličan primjer odvijanja anodnih i katodnih reakcija. Različiti metali i legure uronjeni u otopinu stvoriti će vlastiti potencijal stacionarnog stanja. Ovi potencijali mogu se upotrijebiti za uspostavljanje galvanske serije. Ako je uspostavljen električni kontakt između bilo koja dva materijala koji imaju različite potencijale, poteći će struja između njih. Aktivniji metal je anoda. Na ovom članku u spoju potencijal se pomiče u plemenitijem smjeru, sa odgovarajućim povećanjem reakcije metalne oksidacije i smanjenjem redukcijske reakcije. Na drugom članku u spoju struja stvara katodnu zaštitu. Ona čini da se potencijal pomiče prema negativnim vrijednostima, sa odgovarajućim smanjenjem reakcije metalne oksidacije i povećanjem redukcijske reakcije.

Ako je polarizacija dovoljno velika, onda se praktično, sve oksidacijske reakcije i sva korozija odvijaju na jednom članu u spoju, a sve redukcijske reakcije na drugom članu. Manje aktivan metal služi kao katodna zona na kojoj je katodna reakcija pražnjenje vodika ili redukcija kisika. U ovom slučaju manje aktivan metal ne sudjeluje u reakciji oksidacije. Brzina napada aktivnog metala zavisi od sposobnosti manje aktivnog metala da djeluje kao dobra katoda dozvoljava razvijanje reakcije.

Dakle, razlika potencija u otvorenom krugu između članova u spoju određuje pravac galvanske struje. Polarizacijske karakteristike elektroda određuju jakost galvanske struje.

Cink je anodan prema željezu i prema većini poznatih metala. U vodenim otopinama on galvanski štiti metale kao što su željezo, nikal, olovo, bakar, prema magneziju je katodan pa magnezij štiti njega, dok prema aluminiju može biti i anodan i katodan.

Elektronegativan potencijal cinka koristi se za osiguravanje zaštitne katodne struje čelika i drugih plemenitih metala u provodljivim otopinama. Cink je obično najefikasniji tamo gdje je elektrolitski specifični otpor prilično nizak, a posebno je koristan u zaštiti konstrukcija u morskoj vodi.

4.2.2. Korozija cinka u atmosferi

Atmosfera se sastoji od zraka koji je smjesa kisika (20 %) i dušika (80 %) uz dodatne komponente u vrlo malim postocima. Upravo prema tim dodatnim komponentama vršimo podjelu atmosfera na: ruralnu, morsku, urbanu i industrijsku.

Atmosferska korozija jako ovisi o sadržaju vlage koju iskazujemo preko relativne vlažnosti (RH). Iskustvo je pokazalo da se kod $RH < 60\%$ korozijski proces odvija zanemarivom brzinom, tj. gotovo da možemo reći da korozije i nema. Vlažnost atmosfere nekog područja izražava se preko veličine T.O.W. (time of wetness odnosno vrijeme vlažnosti). To je vrijeme tokom godine u kojem je relativna vlažnost zraka veća od 85 %. Količina vlage ovisi o vrsti klime koja prevladava pa je tako na područjima gdje prevladava ekstremno hladna i ekstremno topla i suha klima T.O.W. i najniži. Dok je na područjima sa umjereno toplom, umjereno hladnom te toplom i vlažnom klimom T.O.W. i najviši. Na brzinu korozije utječe i lokacija, tj. da li je konstrukcija na otvorenom ili zatvorenom prostoru. U zatvorenim prostorima je u pravilu utjecaj atmosfere bitno smanjen, no ako je riječ o slabo ventiliranim prostorima sa visokom vlažnošću i kondenzacijom do korozije ipak može doći.

Ponašanje cinka i cinkovih prevlaka za vrijeme izlaganja atmosferi detaljno je ispitano u raznim testovima diljem svijeta. Ponašanje cinka u određenom atmosferskom okruženju može biti predviđeno unutar razumnih granica. Precizna usporedba korozijskog ponašanja u atmosferi je složena jer su uključeni mnogi čimbenici, npr. prevladavajući smjer vjetra, tip i intenzitet korozijskih plinova. I relativnim periodima vlage ili kondenzacije i suhoće. Međutim, općenito je prihvaćeno da je stupanj korozije cinka nizak i da ide od $0,13 \mu\text{m/god}$ u suhim atmosferama do $0,013 \text{ mm/god}$ u vlažnijim industrijskim atmosferama.

Cink svoj visok stupanj otpornosti koroziji duguje stvaranju netopljivoj osnovnoj karbonatnoj prevlaci. Okolišni uvjeti koji se sučeljavaju sa takvim formiranim slojem mogu napasti cink vrlo brzo.

Važni faktori za kontrolu brzine cinkove korozije kod atmosferske izloženosti su: duljina i učestalost vlage, brzina kojom se površina suši te količina industrijskog zagađenja u atmosferi.

U suhom zraku cink polako napada atmosferski kisik. Tanak, gust sloj oksida formiran je na površini cinka, a vanjski sloj se onda stvara na njemu. Iako vanjski sloj

ponekad puca, donji dijelovi ostaju i štite metal ograničavajući njegovu reakciju sa kisikom. Pod tim uvjetima koji nastaju u nekim tropskim klimama cink oksidira vrlo polako. Brzina sušenja je isto vrlo važan faktor jer tanak vlažni sloj sa višom koncentracijom kisika ubrzava koroziju. Atmosferska korozija je definirana tako da uključuje koroziju u zraku na temperaturama između -18 do 70 °C na otvorenim i zatvorenim prostorima svih vrsta. Čimbenici koji određuju koroziju u atmosferi uključuju industrijsko zagađenje, lučno zagađenje, vlagu, temperaturu (posebno raspon između najviše i najniže dnevne temperature što utječe na kondenzaciju i isparavanje vode i kišu.

Atmosfera što se korozije tiče, nije jednostavno nepromjenjivo okruženje. Utjecaj tih čimbenika je povezano sa njihovim efektom na početak rasta i rast zaštitnog sloja.

4.2.3. Korozija cinka u neutralnim otopinama

Korozija u vodi i vodenim otopinama je ujedno i najznačajnija vrsta korozije.

Čimbenici koji utječu na ovu vrstu korozije su sljedeći:

- pH (utjecaj pH na brzinu korozije cink vidi se na slici 5.)
- otopljeni kisik i/ili drugi plinovi
- tvrdoća vode
- temperatura
- otopljene soli
- prisutnost sumpora
- prisutnost mikro i makroorganizama.

Prirodna voda je rijetko čista, čak i kiša, prirodno destilirana sadrži dušik, kisik, ugljikov dioksid i ostale plinove, a također i razne nečistoće. Voda koja prelazi preko tla nosi u sebi erodiranu zemlju, truneću vegetaciju, mikroorganizme, razgrađene soli itd. Voda koja se cijedi iz zemlje sadrži razgrađeni ugljikov dioksid i postaje kisela. Podzemne vode također sadrže kalcijeve, magnezijeve, željezne i manganove soli. Morska voda sadrži sve te soli i kao dodatak visoki sadržaj NaCl.

Sve te strane supstance u prirodnoj vodi utječu na strukturu i sustav sloja i

korozijskih produkata na površini što zapravo kontrolira koroziju cinka.

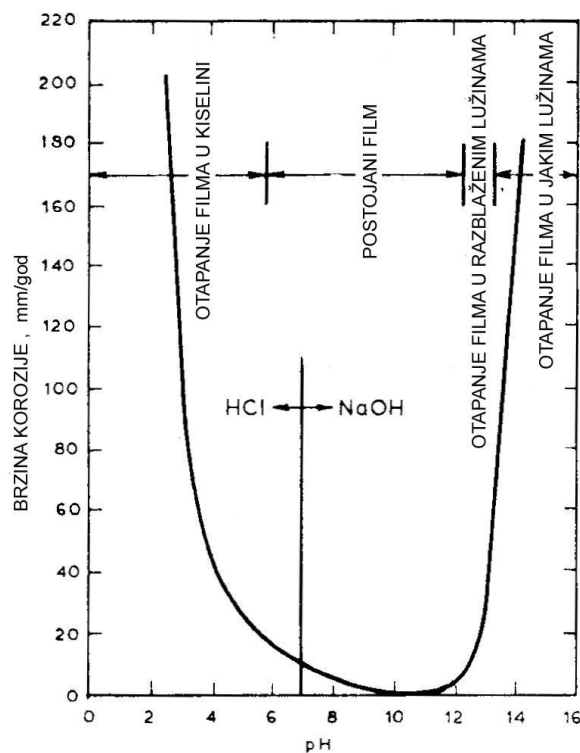
Kao dodatak ovim tvarima, faktori poput pH, vrijeme izloženosti, temperatura, gibanje i tekućine utječe na koroziju cinka u vodi. Kao i u atmosferi, korozijska otpornost cinkove prevlake u vodi ovisi o inicijalnoj sposobnosti da stvori zaštitni sloj reagirajući sa okolišem.

U destiliranoj vodi koja ne može stvoriti zaštitni sloj da smanji pristup kisika cinkovoj površini, napad je mnogo ozbiljniji nego u raznim vrstama vodovodne ili riječne vode koja sadrži neke soli za formiranje sloja.

Sposobnost formiranja sloja u vodi ovisi u načelu o 3 faktora:

- ionskoj koncentraciji vodika (pH vrijednost)
- ukupnoj količini kalcija
- ukupnoj alkalnosti

Ako je pH vrijednost ispod razine u kojoj je voda u ravnoteži sa kalcijevim karbonatom, voda teži disocijaciji radije nego taloženju sloja. Voda sa visokim sadržajem slobodnog ugljikovog dioksida također teži agresivnosti prema cinku.



Slika 5. Utjecaj pH na brzinu korozije cinka

4.2.4. Utjecaj otopljenog kisika i ostalih plinova na koroziju u vodenim otopinama

Da bi pri temperaturi prirodnog okoliša došlo do značajnije korozije željeza i čelika potreban je otopljeni kisik u neutralnim i lužnatim otopinama. Ako nema otopljenog kisika zaštitni film kojeg proizvodi željezo (magnetit) ostaje stabilan).

Čimbenici koji utječu na količinu otopljenog kisika a tako i direktno na koroziju su:

- miješanje ili protok elektrolita
- temperatura (porast temperature obično ubrzava koroziju ali se pri višim (> 80 °C) temperaturama smanjuje i količina otopljenog kisika
- otopljene tvari smanjuju količinu otopljenog kisika
- različita mogućnost pristupa otopljenog kisika površini uzrokuje nastanak korozijskih članaka diferencijalne aeracije.

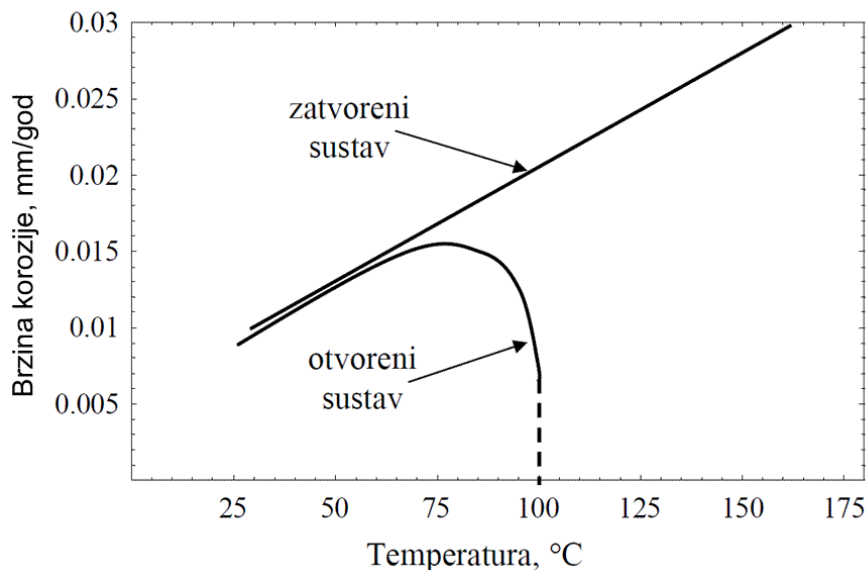
Ostali plinovi koji se češće pojavljuju otopljeni u vodi su klor (biocid), amonijak (raspadanje organskih tvari, neutralizator kiselina...), ugljični dioksid (iz zraka ili kao posljedica kemijskog procesa). Od navedenih amonijak značajno pojačava koroziju bakra, klor također pojačava koroziju bakra ali samo pri pH vrijednostima višim od 7. Otopljeni ugljični dioksid u kombinaciji s kalcijem stvara netopljive naslage kalcijeva karbonata na površinama.

4.2.5. Utjecaj tvrdoće vode na koroziju u vodenim otopinama

Tvrde vode sadrže otopljene ione kalcija i magnezija pa su slabije korozivne zbog zaštitnog sloja kalcijeva karbonata koji nastaje na površini. Stvaranje naslaga ne mora biti uvijek prednost jer može biti prekomjerno i izazivati začepjenja cijevi ili smanjivati efikasnost u izmjenjivačima topline.

4.2.6. Utjecaj temperature na koroziju u vodenim otopinama

Porastom temperature ubrzava se proces korozije. U otvorenom sustavu može doći do redukcije kisika pa se korozija smanjuje. U zatvorenom sustavu situacija je drugačija jer kisik ostaje otopljen u elektrolitu, vidljivo na slici 6.



Slika 6. Utjecaj temperature na brzinu korozije u otvorenom i zatvorenom sustavu

4.2.7. Utjecaj tvrdoće vode na koroziju u vodenim otopinama

Tvrde vode sadrže otopljene ione kalcija i magnezija pa su slabije korozivne zbog zaštitnog sloja kalcijeva karbonata koji nastaje na površini. Stvaranje naslaga ne mora biti uvijek prednost jer može biti prekomjerno i izazivati začepjenja cijevi ili smanjivati efikasnost u izmjenjivačima topline.

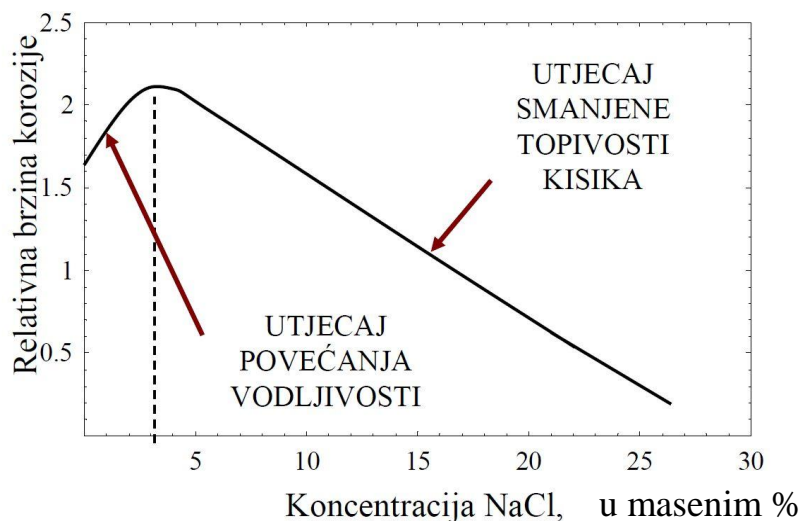
4.2.8. Utjecaj prisutnosti sumpora

Sumpor može biti prisutan u čistom stanju ili u različitim kemijskim spojevima od kojih je najagresivniji i najčešći oblik sumporovodik H_2S . Iako nije jaka kiselina (pH =4) sulfidni ion koji nastaje disocijacijom sprječava rekombinaciju atoma vodika prilikom reakcije razvijanja vodika i time potiče difuziju vodikovih atoma u metal, te korozijska oštećenja izazvana vodikom, te vodikovu bolest.

4.2.9. Utjecaj otopljenih soli na koroziju u vodenim otopinama

Najčešća sol u otopini je NaCl koja je prisutna u morskoj vodi, vodama i u mnogim kemijskim procesima, tijelima sisavaca itd. i ona ne utječe na promjenu pH otopine, no do koncentracije od nekih 3 % relativna brzina korozije raste zbog

povećanja električne vodljivosti, dok iznad te koncentracije relativna brzina korozije pada jer je smanjena topivost kisika u otopini kao što se vidi na slici 7.



Slika 7. Utjecaj koncentracije NaCl na brzinu korozije cinka

4.2.10. Utjecaj prisutnosti mikro i makroorganizama

Djelovanje mikroorganizama u korozivskom sustavu uzrokuje nastanak mikrobiološke korozije. Posebnu opasnost predstavlja za ugljični čelik, nehrđajući čelik, te legure bakra i aluminija pri pH 4 do 9 i temperaturama 10-50 °C. Korozija se odvija vrlo sporo i pokazuje se kao nastanak taloga i uzdignuće iznad površine metala. Od mikroorganizama bitno je spomenuti da postoje i anaerobne i aerobne bakterije od kojih je najopasnija anaerobna bakterija *desulfovibrio desulfurican*. Makroskopski organizmi su svi veći organizmi koji utječu na koroziju, njihovo obrađivanje uglavnom ima za posljedicu smanjenje brzine (kod plovila) ili smanjenje protoka (kod cijevi).

4.2.11. Korozija cinka u kiselinama

Cink se ne koristi u kontaktu sa kiselinama i jakim lužnatim otopinama jer u tim medijima korodira jako brzo. Razrijeđene koncentracije kiselina ubrzavaju koroziju iznad granica korisnosti. Lužnate otopine srednje snage su mnogo manje korozivne od navedene koncentracije kiselina ali još uvijek dovoljno korozivne da ponište djelovanje cinka. Brzina korozije se drži pod kontrolom dodavanjem dovoljno lužine.

pH vrijednost u srednje lužnato područje može se dovesti uz dodatak inhibitora poput natrijevog kromata Na_2CrO_4 . Određene soli poput dikromata, borata i silikata djeluju kao inhibitori prema vodenoj kupelji cinka.

4.2.12. Korozija cinka u lužinama

Zaštitni film od Zn-hidroksida koji štiti u neutralnim otopinama, otapa se ako pH vrijednost otopine prijeđe 12. Reakcija između hidroksida i lužina dovodi do stvaranja lako topljivog cinka. Prisustvo kisika potiče ovu reakciju ali nije neophodno za velike brzine korozije, bar pri višim pH vrijednostima. U vodenoj otopini amonijaka proizvod reakcije je jedan topljivi složeni hidrat cinka i amonijaka. Ove umjereno jake lužine, iako su mnogo manje korozivne za cink od iste koncentracije kiseline ipak su previše korozivne da bi cink bio primjenjiv.

4.2.13. Korozija cinka u organskim otopinama

Cink je siguran za uporabu u dodiru sa mnogim organskim kapljevinama pod uvjetom da su one uglavnom bez vode i skoro neutralne, primjeri takvih organskih kapljevina su: benzin, različita ulja za podmazivanje, glicerol itd.

Kada je prisutna voda često se javlja brza lokalna korozija, za sprječavanje ovakvog napada upotrebljavaju se inhibitori. Za svaku organski otopinu je potrebno ispitivanje jer nije moguće donijeti opće zaključke [12].

5. ZAŠTITNO PREVLAČENJE

Antikorozivno djelovanje prevlake se u prvom redu zasniva na spriječavanju doticaja materijala koji se štiti od agresivnog medija, gdje prevlaka ima funkciju barijere. Učinkovitost zaštitne prevlake ovisi o vrsti prevlake, njenoj debljini, stupnju kompaktnosti i čvrstoći prijanjanja. Često se deblje prevlake nazivaju oblogama, a one tanje filmovima. Postoje metalne i nemetalne zaštitne prevlake, a nemetalne se mogu podijeliti i na organske i anorganske.

Funkcija prevlake, osim zaštite od korozije, može biti i dekorativna, zaštita od trošenja trenjem (habanje), smanjenje ili povećanje električne vodljivosti, ili obnavljanje istrošene površine (reparatura).

Neki od važnijih postupaka nanošenja metalnih prevlaka:

- vruće uranjanje (obradak se uranja u talinu koja kvasi podlogu i s njom tvori supstitucijske legure i/ili intermetalne spojeve)
- vruće prskanje (metalna talina prska se plinskim, elektrolučnim, plazmenim ili nekim drugim pištoljem)
- nataljivanje i navarivanje (nataljivanje prevlake odvija se bez, a navarivanje sa taljenjem podloge)
- lemljenje i ljepljenje (spajanje folija sa podlogom međuslojem mekog lema ili ljepila)
- difuzijska metalizacija (podloga se pri visokim temperaturama izlaže prašku i plinskoj smjesi)
- neparivanje (skrućivanje para na obratku ili taloženje prevlake reakcijom u plinskoj fazi)
- galvanotehnika (katodna redukcija pri elektrolizi vodenih otopina metalnih spojeva)
- ionska zamjena (metal podloge ili neplemenitiji metal u doticaju s njim ionizira dajući elektrone koji reduciraju ion metala u vodenoj otopini tvoreći prevlaku)

Neki od važnijih postupaka nanošenja anorganskih nemetalnih prevlaka:

- emajliranje (mokro: uranjanje u kašu emajla, prelijevanje ili prskanje, sušenje, pečenje; suho: emajlirani puder na vrući sivi lijev)

- bruniranje (izlaganje vrućoj lužini s oksidansima, vrućem zraku, oksidativnim talinama itd.)
- kromatiranje (uranjanje u kiselu otopinu kromata)
- fosfatiranje (uranjanjem ili prskanjem pomoću fosfatno-kisele otopine topljivih Zn-, Mn- i Fe- fosfata pretvorbom u netopljive)

Neki od važnijih postupaka nanošenja organskih prevlaka:

- bojanje i lakiranje (nanošenje boja i lakova četkama, valjcima, prskanjem, uranjanjem itd.)
- plastifikacija (nanošenje poliplasta lijepljenjem, vrućim prskanjem, nataljivanjem itd.)
- gumiranje (lijepljenje gumenih listova gumenim lijepkom uz pritisak valjcima)
- konzervacija (privremena zaštita premazivanjem, uranjanjem, prskanjem ili trljanjem mazivim uljima, mastima, vazelinom, lanolinom, njihovim otopinama i emulzijama).

6. GALVANIZACIJA

6.1 Opće značajke galvanskih postupaka

Galvanizacija je postupak nanošenja prevlake prikladnog metala iz elektrolita ili taline pomoću električne struje sa svrhom dobivanja željenih svojstava ili dimenzija površine materijala na koji se prevlaka nanosi [11].

Ovaj postupak u praksi se naziva još i *galvanostegija*, *galvanotehnika* ili *elektroplatiranje* [2].

Galvanske prevlake nanose se da bi površina osnovnog materijala dobila neka od slijedećih svojstava: otpornost prema koroziji, kemijsku inertnost, otpornost na trošenje, veće dimenzije, veću ili manju električnu vodljivost, bolju lemljivost, intenzivniji sjaj, veću ili manju magnetičnost, manji koeficijent trenja ili bolji estetski dojam [11].

Kao elektroliti u kojima se odvija postupak pretežno se upotrebljavaju vodene otopine, ali se u nekim slučajevima koriste i nevodene otopine ili taline. Vodljivi materijali mogu se izravno galvanski prevlačiti, a na nevodljive podloge potrebno je prethodno nanijeti vodljivi međusloj nekim drugim postupkom. Kao materijal međusloja najčešće se koriste metali.

Galvanizacija se obično provodi tako da se obratci urone u elektrolit i spoje s negativnim polom (katoda) izvora istosmjernje struje niskog napona, a da bi se strujni krug zatvorio, u elektrolit se uranjaju vodljivi materijal spojen s pozitivnim polom (anoda). Anode mogu biti netopive i topive, gdje ove prve služe samo kao kontakt izvora sa elektrolitom, a potonje uz tu funkciju imaju i onu da svojim otapanjem nadoknađuju metal koji se iz elektrolita na obradak izlučuje u obliku prevlake. Jasno je dakle da u tom slučaju materijal anode mora biti istovjetan materijalu prevlake.

Masa m prevlake izlučene galvanizacijom, prema *Faradayevom zakonu*, određena je izrazom 6.1-1:

$$m = \frac{\eta_k M I t}{z F} \quad (6.1-1)$$

Gdje je η_k katodno iskorištenje struje, M molarna masa atoma metala prevlake, I jakost električne struje, t vrijeme obrade, z valencija metala u ionima otopljenim u elektrolitu i F *Faradayeva* konstanta. Kako je

$$m = V\rho = S\delta\rho \quad (6.1-2)$$

gdje je V volumen prevlake, ρ njezina gustoća, S površina materijala na koju se nanosi prevlaka, a δ prosječna debljina prevlake, može se izvesti izraz za brzinu prevlačenja 6.1-3:

$$v_{\text{galv}} = \frac{\delta}{t} = \frac{\eta_k MI}{zFS\rho} = \frac{\eta_k M j_k}{zF\rho} \quad (6.1-3)$$

gdje je j_k katodna gustoća struje. Iz izraza se vidi da je brzina prevlačenja proporcionalna s η_k i j_k .

Brzina prevlačenja se kod galvanizacije obično izračunava u $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ jednadžbom 6.1-4:

$$v_{\text{galv}} = 6,2185 \cdot 10^{-2} \frac{\eta_k M j_k}{z\rho} \quad (6.1-4)$$

u koju je , da bi se dobio navedeni rezultat, potrebno uvrstiti M u $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, j_k u $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ i ρ u $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Osim čistih metala, galvanski se mogu nanositi i legure. U elektrolitu se tada nalaze ioni dvaju ili više metala koji se reduciraju uz isti potencijal. U tu se svrhu redovito upotrebljavaju kupelji s kompleksnim ionima.

I za ovaj slučaj vrijedi Faradayev zakon, pa za masu i brzinu prevlačenja dvokomponentne galvanski izlučene legure vrijede izrazi 6.1-5 i 6.1-6:

$$m = \frac{\eta_k M_1 M_2 I_t}{F(w_1 z_1 M_2 + w_2 z_2 M_1)} \quad (6.1-5)$$

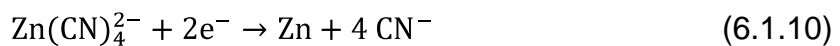
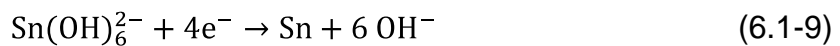
$$v_{\text{galv}} = \frac{\eta_k M_1 M_2 j_k}{F\rho(w_1 z_1 M_2 + w_2 z_2 M_1)} \quad (6.1-6)$$

U kojima indeksi označavaju komponente legure, a w_1 i w_2 njihove masene udjele.

Izraz za brzinu prevlačenja u $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ za ovaj slučaj izgleda kao u jednadžbi 6.1-7:

$$v_{\text{galv}} = 6,2185 \cdot 10^{-2} \frac{\eta_k^{M_1 M_2} j_k}{\rho(w_1 z_1 M_2 + w_2 z_2 M_1)} \quad (6.1-7)$$

Da bi se galvanizacija uspješno provodila, elektrolit mora sadržavati ione metala koji odgovara metalu željene prevlake. Osnovni je dakle sastojak kupelji neki spoj tog metala čijom disocijacijom nastaju navedeni ioni. Takav spoj (tzv. *nosioč* metala) izravni je sastojak kupelji ili tek nastaje u njoj reakcijom dvaju ili više spojeva. Ioni nosilaca metala koji katodnom redukcijom daju prevlake mogu biti jednostavni kationi (npr. Ni^{2+}), anioni amfoternih metala (npr. $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$) i drugi kompleksni ioni (npr. $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$). Katodne reakcije tih iona kojom nastaju prevlake nikla, kositra i cinka prikazuju jednadžbe 6.1-8, 6.1-9 i 6.1-10:



6.2 Katodno iskorištenje struje

Ukoliko bi se na katodi odvijali samo korisni procesi, odnosno procesi redukcije iona koji sadrže metal prevlake, katodno iskorištenje bi bilo potpuno i jednako jedan. Kako se to rijetko ostvaruje zbog sporednih procesa koji se odvijaju istovremeno i na koje se troši dio struje, ono je manje od jedan. Kod vodenih elektrolita najvažniji takav proces je izlučivanje vodika. Kako je iznos potrošene električne energije jednak umnošku jakosti struje, napona i vremena obrade, smanjenje katodnog iskorištenja struje znači i smanjenje ekonomičnosti postupka zbog slabijeg iskorištenja dovedene energije. Osim toga, vodik izlučen na katodi uzrokuje vodikovu bolest osnovnog i materijala prevlake, kao i galvanski piting, odnosno sitne udubine i šupljine u prevlakama na mjestima dužeg zadržavanja mjehurića vodika za vrijeme obrade. Iznos katodnog iskorištenja u praksi se kreće od 0,65 do 1, s iznimkom kromiranja kod kojeg se taj iznos kreće u granicama od 0,08 do 0,38, ovisno o sastavu kupelji, temperaturi, gustoći struje, brzini relativnog gibanja predmeta i kupelji itd. Kako katodno iskorištenje struje ovisi o cijelom nizu parametara, nije ga moguće mijenjati po volji. Pozitivna je činjenica da je unutar određenog područja katodnih gustoća struje katodno iskorištenje struje približno konstantno i da se to područje otprilike poklapa s područjem radnih katodnih gustoća struje, pa je

tada brzina prevlačenja prema izrazu (6.1-3) ovisna samo o katodnoj gustoći struje, budući da su ostale veličine konstantne (F je opća prirodna konstanta, a M, z i ρ su konstante karakteristične za određeni galvanski postupak). Kako se gustoća struje može mijenjati jednostavnom regulacijom napona, željena prosječna brzina prevlačenja se lako postiže.

Važna veličina kod galvanskih postupaka je *potencijal izlučivanja* koja je mjerodavna za moć pokrivanja galvanskih postupaka. Izlučivanje prevlake počinje kad se potencijal katode negativira do vrijednosti potencijala izlučivanja, a to se postiže dovoljno velikom katodnom gustoćom struje. U slučaju premale gustoće struje, izostaje izlučivanje. Neznatno veća katodna gustoća struje od gustoće potrebne za postizanje potencijala izlučivanja uzrokuje vrlo gruba zrna prevlake koja sporo rastu. Povećanjem gustoće dobiva se veća brzina prevlačenja, zrna je sitnije, te je time i sama prevlaka kvalitetnija. Međutim time se u elektrolitu uz katodu smanjuje koncentracija iona koji se reduciraju, odnosno dolazi do pojave *koncentracijske polarizacije*. Daljnjim povećanjem gustoće struje katodno iskorištenje postupno opada a sve se brže razvija vodik, pa se smanjuje koncentracija vodikovih iona, odnosno raste pH-vrijednost i često se talože hidroksidi metala prevlake u blizini katode. Posljedica svega toga je smanjenje kvalitete prevlake koje postaju poroznije i krhkije zbog uključivanja vodika i hidroksida, a pojavljuju se i izrasline u obliku bradavica i dendrita. Pređe li gustoća katodne struje određeni prag, nastaju beskorisne spužvaste prevlake tamne boje koje se vrlo lako rone. Optimalne gustoće katodnih struja variraju u širokom rasponu, između $0,1$ i $800 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, pa se i brzine prevlačenja kreću širokom rasponu, od $0,1$ do $100 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ [2].

6.3 Anodno iskorištenje struje

Da bi se u elektrolitu nadoknadili ioni metala prevlake, u galvanotehnici se, kad god je to moguće, koriste topljive anode od metala koji odgovara metalu prevlake. Anodni procesi se dakle sastoje od otapanja anoda, pri čemu nastaju ioni koji se na katodi izbijaju. I ti procesi se odvijaju prema Faradeyevom zakonu pa se gubitak mase topljivih anoda također izračunava izrazom (6.1-1), uz zamjenu katodnog iskorištenja struje (η_k) anodnim (η_a).

I anodno iskorištenje struje, kao i katodno, ovisi o mnogim parametrima kao što su sastav kupelji, temperatura, gustoća struje, brzina relativnog gibanja kupelji

prema anodi itd. U praksi je η_a najčešće veće od 0,7, a gubitak otpada na sporedne anodne procese od kojih je kod vodenih otopina najznačajnije izlučivanje kisika. U nekim je kupeljima η_a prividno veće od 1, kao da ne vrijedi Faradayev zakon, a to se tumači korozijom anoda koja se zbiva neovisno o protoku struje iz vanjskog izvora.

Anoda će se početi otapati kad se njezin potencijal pozitivira barem do *potencijala otapanja*, a to se najčešće postiže već i relativno malom anodnom gustoćom struje. Rastom iste raste i koncentracija iona nastalih otapanjem anode u sloju elektrolita neposredno uz nju. Ako se pritom počne razvijati kisik, u tom sloju povećava se koncentracija vodikovih iona, odnosno pH-vrijednost opada. Posljedica prevelikih gustoća struje je naglo smanjenje anodnog iskorištenja uslijed sve intenzivnijeg razvijanja kisika ili možebitnog pasiviranja anode koje se može dogoditi odvijanjem drugih sporednih procesa na njoj, a koje smanjuje njenu brzinu otapanja. Optimalni omjer anodnih i katodnih gustoća struje kreće se između 0,33 i 1.

Kod postupka galvanizacije teži se što manjoj promjeni koncentracije iona nosilaca metala, a to se nastoji postići balansiranjem anodnog i katodnog iskorištenja struje. Kad su odstupanja ipak prevelika zbog premalog ili prevelikog anodnog iskorištenja, koriste se netopljive anode od inertnih vodljivih materijala. Također se takve anode primjenjuju i u slučaju drugih teškoća kao što su runjenje topljive anode tijekom rada, skupoća ili teža oblikovljivost metala topljivih anoda itd. Inertne se anode najčešće izrađuju od nehrđajućih čelika, grafita, legura olova ili platine, a iznimno se u lužnatim kupeljima koriste netopljive anode od ugljičnog čelika [2].

6.4 Moć raspodjele galvanskih postupaka

Osobina galvanskih postupaka je stvaranje prevlaka neravnomjerne debljine po mikroprofilu i po makroprofilu predmeta. Na ravnomjernost nanošenja prevlake utječu *moć mikroraspodjele* i *moć makroraspodjele* galvanskog postupka.

Moć mikroraspodjele određena je utjecajem rasta prevlake na hrapavost u usporedbi s površinom podloge. Prema tome, moć mikroraspodjele odnosi se na promjenu mikroprofila predmeta i može biti:

- negativna ako se hrapavost povećava zbog bržeg izlučivanja na mikroizbočinama nego u mikroudubinama
- jednaka nuli ako prevlačenjem hrapavost ostaje nepromijenjena

- pozitivna ako se hrapavost smanjuje zbog bržeg taloženja prevlaka u mikroudubinama nego na mikroizbočinama - (*poravnavanje ili niveliranje*).

Galvanski postupci koji se izvode u kupeljima bez posebnih dodataka (osobito u kupeljima koje sadrže kompleksne ione) imaju negativnu moć mikroraspodjele. Dodacima se smanjuje negativna ili čak postiže pozitivna vrijednost te veličine.

Moć makroraspodjele je sposobnost izlučivanja galvanskih prevlaka što ravnomjernije debljine na makroprofilu predmeta. Kad je riječ o moći makroraspodjele, galvanizacija je lošija od drugih postupaka prevlačenja metalima jer omjer između najveće i najmanje lokalne debljine galvanske prevlake na predmetu složena oblika često dosežu vrijednosti veće i od 10. Uzrok takve neravnomjernosti je nejednolika razdioba struje na katodnoj površini.

Primarna, prostorno uvjetovana razdioba struje na katodi zbog katodne polarizacije prelazi u tijeku galvanizacije u sekundarnu. Što je katodna polarizacija izrazitija, ravnomjernija je sekundarna razdioba struje koja djeluje na raspodjelu izlučenog metala. Osim katodne polarizacije, provodnost kupelji i smanjenje katodnog iskorištenja porastom gustoće struje također pridonose moći makroraspodjele. Upravo zbog snažne polarizacije elektroliti s kompleksnijim ionima metala prevlake imaju znatno veću moć makroraspodjele od onih s jednostavnim kationima. Ipak, bez pokusa ili iskustva teško je predvidjeti kako sastav i koncentracija kupelji te radni uvjeti djeluju na makroraspodjelu prevlaka. Primjerice povećanje ukupne koncentracije ili povišenje temperature smanjuju polarizaciju, ali povećavaju provodnost pa djelovanje tih parametara na makroraspodjelu ovisi o tome koja od spomenutih dviju pojava prevladava. I utjecaj pH-vrijednosti i gustoće struje na moć makroraspodjele može biti različit.

Kod kupelji s jednostavnim kationima metala smanjenje koncentracije pogoduje makroraspodjeli zbog povećane koncentracijske polarizacije, dok mješanje elektrolita suprotan učinak jer smanjuje koncentracijsku polarizaciju, ponajprije na izbočinama predmeta. Elektroliti manje moći makroraspodjele često imaju bolju moć mikroraspodjele.

Moć makroraspodjele vrlo je važna za trajnost i zaštitnu sposobnost prevlaka jer su to svojstva određena minimalnom, a ne prosječnom debljinom sloja na predmetu. Trajnost ovisi o onom dijelu prevlake koji ima minimalnu debljinu. Lošija

makroraspodjela uzrokuje veći potrošak pokrivnoga metala i istodobno smanjuje kvalitetu prevlaka [2].

6.5 Metode predobrade

Prije galvanskog prevlačenja redovito se na obratku izvršava predobrada. Predobrada ima dva cilja:

- čišćenje, odnosno uklanjanje masnih tvari, produkata korozije, starih prevlaka i različitih onečišćenja s površine
- dobivanje željene kvalitete, tj. optimalne hrapavosti, odnosno glatkoće površine

Svrha predobrade je osiguravanje što čvršćeg prijanjanja prevlake uz osnovni materijal. Nekim se metodama predobrade predmeti onečišćuju (npr. poliranjem masnim pastama) pa je potrebno dodatno čišćenje.

Posebni se problemi pojavljuju prilikom popravljivanja loših i obnavljanja dotrajalih prevlaka jer se one prije toga moraju djelomično ili čak potpuno odstraniti s površine osnovnog materijala.

Da bi se predobrada kvalitetno obavila, redovito je potrebno provesti nekoliko operacija. Njihov izbor i redosljed ovise o vrsti materijala, stanju površine i stanju koje treba postići. Predobrada se načelno sastoji od:

- operacija odmašćivanja
- mehaničkih operacija kojima se mijenja kvaliteta površine i eventualno uklanjaju produkti korozije i postojeće prevlake
- kemijskih operacija kojima se uklanjaju produkti korozije i postojeće prevlake ili se mijenja kvaliteta površine [2]

6.5.1 Odmašćivanje

6.5.1.1 Vrste odmašćivanja

Odmašćivanjem se s površine obratka uklanjaju masne tvari mineralnog ili biološkog porijekla kao i njima srodna organska onečišćenja.

Razlikuju se grubo i fino odmašćivanje. Prvim se uklanja glavnina masnih tvari s jako zamašćenih površina, a drugim se eventualno nakon grubog odmašćivanja potpuno odstranjuju zaostala onečišćenja te vrste.

Odmašćivanje se provodi otapanjem masnih tvari u organskim otapalima, dispergiranjem i razgradnjom u vodenim otopinama te drugim metodama.

6.5.1.2 Odmašćivanje organskim otapalima

Kada je riječ o organskim otapalima, u industrijskoj praksi najčešće se koriste ugljikovodici i halogenirani (klorirani ili fluorirani) ugljikovodici.

Sredstva za odmašćivanje moraju prije svega imati veliku moć otapanja masnih tvari biološkog i mineralnog porijekla, a poželjno je i da nisu zapaljiva ni otrovna, da se mogu regenerirati destilacijom, da su kemijski postojana i neagresivna prema materijalima koji se odmašćuju te da su što jeftinija i lako nabavljiva.

Nedostatak je sredstava za odmašćivanje na osnovi ugljikovodika njihova zapaljivost pa čak i eksplozivnost. Stoga se takva otapala ne smiju koristiti pri povišenim temperaturama, što bi ubrzalo odmašćivanje.

Klorirani ugljikovodici nisu zapaljivi pa se njihovim korištenjem zagrijavanjem može ubrzati postupak.

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se:

- trljanjem pamučnim vatama, spužvama krpama ili četkama namočenima u otapalo
- uranjanjem u hladno, toplo ili vrelo otapalo, po mogućnosti uz pokretanje uronjenih predmeta ili otapala, mješanjem otapala rotacijskim mješalima, uronjenim crpkama ili propuhivanjem komprimiranog zraka
- prskanjem mlazom hladnog ili toplog otapala
- izlaganjem hladnih predmeta vrućima parama otapala
- kombiniranim postupcima

Za fino odmašćivanje organska otapala nisu prikladna jer na obrađenim površinama zaostaje film otopine koja sadrži male količine masnih tvari.

Emulzije organskih otapala u vodi omogućavaju odmašćivanje vlažnih predmeta, kao i rad sa zapaljivim tekućinama pri povišenim temperaturama. Za pripremu emulzije mogu poslužiti sva organska otapala ako se primjeni prikladan emulgator [2].

6.5.1.3 Odmašćivanje vodenim otopinama

Sposobnost odmašćivanja imaju ovi mediji:

- lužnate otopine
- otopine površinski aktivnih tvari
- kisele otopine jakih oksidansa

Za industrijsko odmašćivanje često se primjenjuju lužnate otopine koje sadrže i površinski aktivne tvari.

Lužnate otopine za odmašćivanje pripremaju se otapanjem hidroksida, karbonata, silikata, fosfata, borata te cijanida natrija i kalija. Takve otopine dispergiraju, emulgiraju i suspendiraju masne tvari, a ove zadnje ih i osapunjuju (saponificiraju) ako se postupak provodi pri dovoljno visokim temperaturama i pH-vrijednostima.

U industrijskoj praksi obično se koriste lužnate otopine s dva ili više sastojaka, čija je koncentracija između 10 i 100 g·dm⁻³. Crni metali mogu se odmašćivati u jako lužnatim otopinama, pa se često koriste one koje sadrže samo NaOH.

Sredstva za kvašenje ili površinski aktivne tvari, organske su tvari koje smanjuju napetost površine vode i vodenih otopina i tako uvelike pospješuju dispergiranje masnih tvari u njima, povećavajući im sposobnost odmašćivanja. Ova se sredstva primjenjuju u obliku otopina masene koncentracije 1 do 10 g·dm⁻³ i prvenstveno se upotrebljavaju za čišćenje amfoternih i drugih obojenih metala te poliplasta. Ipak, mnogo češće se primjenjuju kao dodatak lužnatim otopinama u obliku praška, paste ili tekućeg koncentrata pod nazivom *industrijski detergents*.

Odmašćivanje lužnatim otopinama i otopinama površinski aktivnih tvari obično se provodi pri temperaturama između 60 i 100°C. Sitna se roba redovito odmašćuje u košarama za protresanje. Odmašćivanje uranjanjem traje u prosjeku 5 do 10 min.

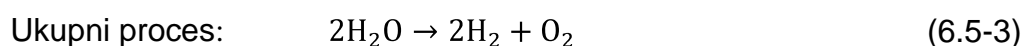
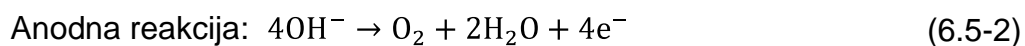
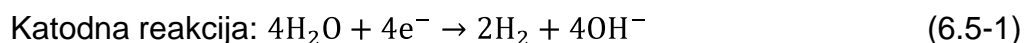
Odmašćivanje se izvodi i prskanjem lužnatih otopina i otopina površinski aktivnih tvari zagrijanih na 70 do 90°C uz tlak od 0,3 do 0,4 MPa u trajanju od 1 do 3 minute.

Mnogo se rjeđe odmašćivanje lužnatim otopinama provodi trljanjem pamučnim vatama, spužvama, četkama ili krpama. Povremeno je u otopine za odmašćivanje zbog njihova iscrpljivanja potrebno dodati svježe kemikalije. Na površini lužnatih otopina i otopina sredstava za kvašenje tijekom rada skuplja se pjena, pa se obratci

koji se odmašćuju uranjanjem ne smiju vaditi kroz nju, da ne bi došlo do ponovnog onečišćenja. Prije vađenja obradaka porebno je ukloniti pjenu.

Često se odmašćivanje lužnatim otopinama i otopinama površinski aktivnih tvari na različite načine kombinira s odmašćivanjem organskim otapalima koje se najčešće obavlja prvo.

Odmašćivanje lužnatim otopinama može se ubrzati elektrolitičkim postupkom pri čemu se metalni obradak katodno ili anodno spaja u krug istosmjerne struje. Taj se postupak naziva *elektroodmašćivanje* (elektrolitičko odmašćivanje). Princip rada temelji se na elektrolizi vode. Na katodi se izlučuje vodik a na anodi kisik. Jednadžbe 6.5-1, 6.5-2 i 6.5-3 opisuju taj proces:



Vodik i kisik izlučuju se u obliku mjehurića koji prilikom izlaska iz kupelji snažno miješaju elektrolit neposredno uz površinu predmeta, pospješujući tako emulgiranje i suspendiranje masnih tvari. Čišćenje se ubrzava i kemijski jer vodik i kisik u atomskom obliku razaraju masne tvari redukcijom, odnosno oksidacijom.

Treba napomenuti da se lužnatost kupelji uz katodu povećava (reakcija 6.5-1), a uz anodu smanjuje (reakcija 6.5-2).

Iz jednadžbi se vidi da se ovim procesom razvija dvostruko više vodika od kisika, a kako je gustoća vodika 16 puta manja od gustoće kisika, mjehurići vodika mnogo brže izlaze iz otopine. Iz toga se može zaključiti da je katodno odmašćivanje brže od anodnog.

Nedostaci ovakve obrade su otapanje amfoternih metala te pojava vodikove bolesti, osobito opasne za čelike. Zbog toga se kombiniranim katodno-anodnim postupkom pokušavaju iskoristiti dobre, a izbjeći loše strane katodnog odnosno anodnog postupka. Da bi se smanjila opasnost od vodikove bolesti, kombinirano se odmašćivanje uvijek završava anodnom obradom.

Proces elektroodmašćivanja traje 20 s do 1 min pri gustoćama struje od 5 do 20 A·dm⁻², za što je potreban napon između 4 i 12 V.

Nakon primjene bilo kojeg od odmašćivanja vodenim otopinama, obratci se uranjanjem ili prskanjem temeljito ispiru vodom [2].

6.5.1.4 Ostale metode odmašćivanja

Osim nabrojanih metoda, u praksi se još primjenjuje:

- odmašćivanje vodenim suspenzijama (kašama)
- odmašćivanje spaljivanjem
- odmašćivanje vlažnom vodenom parom.

Od *vodenih suspenzija za odmašćivanje* najvažnija je kaša tzv. *bečkog vapna*. Taj se naziv odnosi na praškasti prženi dolomit koji se uglavnom sastoji od kalcij-oksida i magnezij-oksida. Kaša se priprema njegovim mješanjem s vodom. Odmašćivanje kašom bečkog vapna srodno je obradama odmašćivanja lužnatim otopinama zbog postupnog prelaska kalcij-oksida u kalcij-hidroksid Ca(OH)_2 (gašeno vapno) koji je donekle topiv u vodi i daje hidroksid-ione, čineći suspenziju lužnatom.

Kaša bečkog vapna primjenjuje se ručnim trljanjem krpama i četkama pri sobnoj temperaturi. Kaša se nakon obrade nešto teže odstranjuje pa je potrebno ispiranje mlazom vode uz trljanje čistim krpama ili četkama. Odmašćivanje bečkim vapnom je zbog velikog utroška vremena pri obradi skupo pa se uglavnom primjenjuje u laboratoriju te za čišćenje predmeta velikih dimenzija ili vrlo složenih profila.

Odmašćivanje spaljivanjem izvodi se zagrijavanjem predmeta iznad 200°C uz dovoljan pristup zraka, odnosno kisika, pri čemu nastaju ugljik(IV)-oksid i vodena para. Ovaj je postupak osobito prikladan za čišćenje limenih ploha prekrivenih tankim i ravnomjernim slojem masnih tvari, a njime se ne mogu odmašćivati materijali osjetljivi na povišene temperature.

Odmašćivanje mlazom vodene pare zasniva se na njegovom mehaničkom djelovanju i taljenju, odnosno smanjenju viskoznosti masnih tvari koje se pri obradi cijede s površine zajedno sa vrućom vodom.

6.5.2 Mehanička predobrada

6.5.2.1 Vrste mehaničke predobrade

Mehaničkom predobradom osnovnog materijala teži se postizanju najpovoljnije kvalitete površine podloge. Najčešće se želi smanjiti a rjeđe povećati hrapavost da bi se omogućilo nanošenje kvalitetnih prevlaka. Najčešće se kao mjera

za kvalitetu površine uzima prosječno odstupanje profila R_a , koje je definirano apsolutnom vrijednošću prosječnog odstupanja profila od njegove srednje linije. Za galvansko nanošenje metalnih prevlaka optimalna je velika glatkoća površine. Mehanička obrada u praksi obično služi i za uklanjanje produkata korozije i drugih čvrstih onečišćenja s površine obratka.

Mehanička obrada može se provoditi:

- brušenjem i poliranjem abrazivnim alatima i sredstvima
- brušenjem i poliranjem abrazivnim tijelima i zrnima
- poliranjem utiskivanjem (bez abraziva)
- četkanjem
- obradom mlazom
- ostalim postupcima.

Neki od nabrojanih postupaka koriste se i za međufaznu, odnosno završnu obradu [2].

6.5.2.2 Brušenje i poliranje abrazivnim alatima i sredstvima

Brušenjem se poboljšava kvaliteta površine obratka i eventualno uklanjaju produkti korozije i druge nečistoće trenjem obratka i zrnaca abraziva. Da bi se to postiglo, tijekom brušenja plohe moraju prilijegati na zrnca abraziva uz određeni pritisak koji se ostvaruje ručno ili mehanički. Brušenje se redovito provodi u više faza, primjenom sve sitnijih zrnaca abraziva pa postoje predbrušenje, grubo i fino brušenje. Ovim se postupkom prosječno odstupanje profila može smanjiti na $\sim 1\mu\text{m}$.

Poliranje se koristi ako je potrebna veća glatkoća površine. Pri tome se, osim skidanja čestica materijala s površine, neravnine uklanjaju utiskivanjem mikroizbočina snažnim pritiskom. I ova obrada se u pravilu obavlja u više faza (npr. pretpoliranjem, finim poliranjem i posjajivanjem). Za fino poliranje i posjajivanje upotrebljavaju se vrlo sitna zrnca abraziva zaobljenih bridova te se postiže prosječno odstupanje profila $R_a \sim 0,1\mu\text{m}$.

Materijali za proizvodnju abrazivnih zrnaca su prirodne (mineralne) ili umjetne anorganske tvari zadovoljavajuće tvrdoće.

Abrazivi se najčešće primjenjuju u obliku alata i sredstava za brušenje i poliranje. Osim abraziva, takvi alati i sredstva sadrže i vezivni materijal, a dijele se na:

- kompaktne brusne alate proizvedene industrijski
- lijepljene alate i sredstva
- paste za brušenje i poliranje

Postupci brušenja i poliranja abrazivnim alatima i sredstvima zahtjevaju mnogo radnog vremena, a pri radu se razvija i prašina koja može biti štetna za zdravlje ili prouzročiti požar pa je treba odstranjivati ventilacijskim uređajima [2].

6.5.2.3 Brušenje i poliranje abrazivnim tijelima i zrcima

Sitni predmeti najčešće se bruse i poliraju u rotacijskim ili vibracijskim uređajima primjenom rastresitih abrazivnih tijela dimenzija 5 do 50 mm ili zrcima abraziva. Tako primjerice obrađuju vijci, matice, podložne pločice, čavlići, zakovice itd. Ipak, ovakvim uređajima mogu se obrađivati i veći predmeti, osobito duguljastog oblika.

Kao rotacijski uređaji najčešće se upotrebljavaju bubnjevi ili, rjeđe, zvana. Veličina tih uređaja ponajprije ovisi o količini predmeta koju treba obraditi u jednom danu. Volumen bubnjeva doseže do 1000 dm³, a zvana do 300 dm³.

Bubnjevi zvana pune se obradcima i abrazivnim tijelima, odnosno obradcima, zrcima abraziva i nosivim (kontaktnim) tijelima. Maseni omjer između obradaka i abrazivnih tijela, odnosno zrnaca i nosivih tijela kreće se od 1:1 do 1:10.

Za finiju obradu primjenjuju se manja abrazivna tijela i sitnija zrnca abraziva.

Razlikuju se suhi i mokri postupak obrade u bubnjevima i zvonima, gdje *suhi postupak* uglavnom služi za grublju obradu jer se plohe predmeta često oštećuju sudaranjem ili struganjem, a to kod finije obrade svakako treba izbjeći.

Kod *mokrog postupka* smjesi za punjenje obično se dodaju primjerene vodene otopine, a rjeđe i voda ili mazivo ulje. Najčešće se upotrebljavaju otopine za odmašćivanje jer se pokazalo da se tako lakše postiže veća glatkoća. Za obradu crnih metala, bakra i njegovih legura redovito se koriste otopine sapuna te karbonata i cijanida alkalnih metala.

Frekvencija vrtnje bubnjeva i zvana varira između 10 i 70 min⁻¹ i veća je što je obrada grublja, što su uređaji uži i što su puniji

Obrada *vibracijskim uređajima za brušenje i poliranje* 2 do 5 puta je brža od obrade u bubnjevima i zvonima. I ovi uređaji pune se abrazivnim tijelima, odnosno zrcima i nosivim tijelima te obratcima. Vibracijska je obrada pogodna za obratke koji

se lako deformiraju te za predmete oštarih, izbočenih bridova i kuteva.

Ovi uređaji su mnogo skuplji od bubnjeva i zvana [2].

6.5.2.4 Poliranje utiskivanjem

Ovaj postupak poliranja provodi se bez abraziva, a neravnine se uklanjaju utiskivanjem izbočina mikroprofila.

Pretpoliranje i fino poliranje utiskivanjem najčešće se obavljaju u bubnjevima kuglama od kaljenog čelika promjera 0,6 do 10 mm poliranim do visokog sjaja.

Osim kugli, upotrebljavaju se i druga zaobljena tijela. Kugle i ostala tijela također mogu biti izrađena od nehrđajućeg čelika, stakla, porculana i ahata.

Postoji suha i mokra verzija ovog postupka. Ovaj drugi se češće primjenjuje i to redovito uz dodatak slabo lužnatih otopina koje sadrže ligande za vezanje iona metala. Na 1 kg obradaka, u bubanj se stavlja 3 do 5 kg kugli.

Suhi postupak se koristi za obradu mehanički osjetljivijih metalnih predmeta.

Frekvencija vrtnje uređaja pri poliranju kuglama iznosi 12 do 50 min⁻¹, a obrada traje 0,5 do 2 h za vrlo meke materijale, a 2 do 12 h za čelik i ostale materijale [2].

6.5.2.5 Četkanje

Četkanje (grebanje) provodi se četkama od žica i vlaknastih materijala. Ovim postupkom ne mogu se postići velike glatkoće kao poliranjem. Za izradu četki primjenjuju se žice od ugljičnog ili nehrđajućeg CrNi-čelika, mjedi, novog srebra ili fosforom dezoksidiranog bakra.

Za niskolegirane crne te obojene metale, najčešće se koriste četke od ugljičnog čelika. Za nehrđajuće i druge visokolegirane čelike koriste se četke od nehrđajućeg čelika.

Četkanje žičanim četkama izvodi se ručno ili strojno bez abrazivnih sredstava, a može biti suho ili mokro. Mokro se najčešće provodi pri obradi rotacijskim četkama, obično otopinom sapuna. Obrađivani materijali su redovito mekši od žičanih četki pa se četkanjem skida strugotina, a pritiskom četki dolazi i do utiskivanja neravnina. Primjenom rotacijskih četki do toga dolazi već pri neznatnim pritiscima zbog utiskivanja vršaka žica udarcima u materijal.

Česte su kombinacije četkanja s drugim mehaničkim postupcima, kao

primjerice primjena četkanja kao završna obrada nakon bušenja ili kao operacija koja prethodi poliranju.

Četke treba povremeno očistiti odmaščivanjem, kiselinskim nagrizanjem ili drugim postupcima [2].

6.5.2.6 Predobrada mlazom

Mehaničku obradu površine moguće je provesti suhim ili mokrim mlazom čestica čija se kinetička energija u trenutku sudara s obratcima djelomično pretvara u mehanički učinak. Te čestice mogu biti manje ili veće tvrdoće od obrađivanog materijala. U oba se slučaja mehanički uklanjaju rahla onečišćenja sa površine i utiskuju materijal uz otvrdvanje. Tvrđe čestice usto skidaju strugotinu, tim brže što im je veća tvrdoća, kinetička energija i što su oštrijih bridova. Veličina čestica za suhi postupak je od 0,2 do 3 mm, a za mokri se obično koriste manje čestice, minimalne veličine 3 μm .

Mlaz čestica dobiva se:

- pneumatičkim suhim ili mokrim postupkom, odnosno primjenom komprimiranog zraka
- centrifugalnim suhim ili mokrim postupkom
- hidrauličkim postupkom, odnosno primjenom tlaka vode.

Ako se za obradu koriste zrnca abraziva od *kremenog pijeska*, pri suhom postupku treba provesti posebne mjere higijenske zaštite jer se kremenim pijeskom brzo troši mrvljenjem dajući prašinu veličine manje od 5 μm , koja može prouzročiti ozbiljne zdravstvene probleme. Korištenjem mokrog postupka taj nedostatak gotovo ne dolazi do izražaja. Ovaj postupak naziva se pjeskarenje.

Oštrobridna zrnca *korunda* sporije se troše mrvljenjem od kremenog pijeska, ali im dosta brzo otupljuju bridovi. Prašina nastala ovim postupkom može prouzročiti lakše bolesti dišnih organa.

Silicij-karbid se također koristi za obradu mlazom. On je krhak ali ne daje mnogo prašine, ne otupljuje zaobljenjem bridova i lomi se u obliku oštrobridnih čestica.

Metalne čestice, najčešće od lijevanog željeza ili ugljičnog čelika drobe se sporije od navedenih abraziva pa su prikladnije za neke postupke obrade mlazom. Mogu biti u obliku sačme ili oštrobridne, ali koriste se i čestice dobivene sjeckanjem

patentirane čelične žice ili hladno valjane čelične vrpce. Spomenuta sredstva na bazi željeza nisu prikladna za obradu nehrđajućih čelika i obojenih metala za koje se radije primjenjuju zrnca abraziva ili aluminijska sačma.

Ovaj postupak se, bez obzira na oblik čestica, često naziva *sačmarenjem* [2].

6.5.3 Kemijska predobrada

6.5.3.1 Vrste kemijske predobrade

Kemijska predobrada materijala provodi se kemijskim reakcijama koje mogu biti spontane ili izazvane električnom strujom, pa se ova vrsta predobrade dijeli na *kemijsku* u užem smislu riječi i *elektrolitičku* (elektrokemijsku).

Najvažnije vrste kemijske predobrade su:

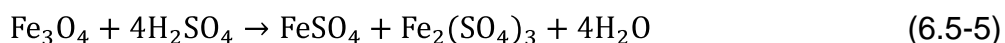
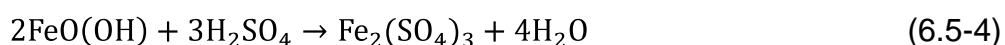
- nagrizanje (dekapiranje) metala kojim se odstranjuju produkti korozije kiselim i ostalim otopinama, talinama ili drugim sredstvima
- kemijsko ili elektrolitičko poliranje metala zbog postizanja veće glatkoće ili sjaja
- jetkanje metala i nemetala zbog postizanja veće hrapavosti
- uklanjanje anorganskih onečišćenja s površine materijala.

Postupci kemijske predobrade ovise o vrsti obrađivanog materijala [2].

6.5.3.2 Kemijsko nagrizanje crnih metala kiselim otopinama

Kemijsko nagrizanje crnih metala najčešće se provodi kiselim otopinama. Ta se predobrada naziva *kiselinsko nagrizanje*, a podvrgavaju joj se prvenstveno ugljični i niskolegirani čelici, te lijevano željezo. Za nagrizanje ovih materijala redovito se koriste razrijeđene anorganske kiseline, među kojima su najznačajnije sulfatna i kloridna kiselina. Pri nagrizanju se otapaju hrđa i okujina, pri čemu nastaju soli i voda.

Izgled reakcija $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i Fe_3O_4 , koji su osnovni sastojci hrđe, odnosno okujine, sa sulfatnom kiselinom prikazuju jednadžbe 6.5-4 i 6.5-5:



Kada otopina za nagrizanje prodre do metala, izaziva koroziju koja se npr. u

rabljenoj sulfatnoj kiselini uz prisustvo željezo(III)-sulfata odvija prema jednadžbama 6.5-6 i 6.5-7:



Ovi procesi su štetni jer troše kiselinu, oštećuju metal smanjujući dimenzije predmeta, ohrapavljaju površinu i razvijaju vodik koji može izazvati vodikovu bolest, a uz to, izlazeći iz otopine povlači kapljice kiseline koje ugrožavaju zdravlje radnika i obrzava koroziju opreme. Ako su slojevi korozije neravnomjerni, porozni i raspucani, što je čest slučaj, otapanje osnovnog metala počinje čim se obradak izloži kiselini pa su štetne posljedice neizbježne. Kiselinama za nagrivanje u pravilu se dodaju inhibitori korozije. Tablica 6.1 prikazuje svojstva nekih od kiselina za nagrivanje.

Tablica 6.1. Svojstva nekih koncentriranih kiselina

Kiselina	Formula	Relativna molekulska masa	Maseni udio w [%]	Gustoća ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
fluoridna	HF	20,0	~40	~1,13
fosfatna	H ₃ PO ₄	98,0	83 do 89	1,70 do 1,75
kloridna	HCl	36,5	30 do 37	1,16 do 1,19
nitratna	HNO ₃	63,0	61 do 65	1,38 do 1,40
sulfatna	H ₂ SO ₄	98,1	93 do 98	1,82 do 1,4

Sulfatna kiselina za nagrivanje masenog udjela 3 do 20% priprema se ulijevanjem u vodu uz miješanje da bi se spriječilo opasno prskanje, a u pravilu se i druge kiseline razrjeđuju na isti način iako je kod njih prisutna manja opasnost od prskanja.

Uz jednake masene udjele i istu temperaturu kloridna kiselina otapa hrđu i okujinu 3 do 7 puta brže od sulfatne, ali se ne smije zagrijavati iznad 40°C, osim u vrlo skupim hermetički zatvorenim uređajima jer iz nje hlapi plinoviti HCl koji zagađuje okolicu, za razliku od sulfatne kiseline iz koje hlapi samo vodena para. Iz tog razloga se kloridna kiselina ne zagrijava, a sulfatna se grije na radnu temperaturu 40 do 80°C. Prednost sulfatne kiseline je i njena manja cijena korištenja, ali je treba češće regenerirati jer gomilanje željeznih soli u njoj brže koči proces nego kod

kloridne.

Nakon nagrizanja sulfatnom ili kloridnom kiselinom na površini obratka zaostaje mulj koji se sastoji od teže topivih i plemenitijih sastojaka metala, odnosno produkti korozije. Primjenom inhibitora smanjuje se količina mulja koji je pratilac kiselinskog nagrizanja svih metala.

Ugljični i niskolegirani čelici ponekad se nagrizaju fluoridnom, fosfatnom ili amidosulfatnom kiselinom, ali se u njima hrđa i okujina sporije otapa nego u sulfatnoj ili kloridnoj kiselini.

Inhibitori korozije koji se dodaju, 5 do 20 puta usporavaju koroziju osnovnog metala, a na taj način se može uštedjeti do 35% kiseline, što je dodatna povoljnost.

Inhibitori obično smanjuju opasnost od vodikove bolesti, iako je neki od njih mogu i povećati kočenjem spajanja atoma vodika u molekule.

Kao dodatak kiselinama za nagrizanje koriste se i površinski aktivne tvari čija je koncentracija obično manja od $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, a koje pospješuju nagrizanje jer olakšavaju prožimanje slojeva produkata korozije kiselinama. Također njihovom primjenom na obratcima nakon vađenja iz kupelji zaostaju tanji filmovi kiselina, što povećava ekonomičnost.

Kiselinsko nagrizanje najčešće se provodi uranjanjem, a obrada se može ubrzati pokretanjem predmeta ili strujanjem otopina.

Kiselinsko nagrizanje ponekad se obavlja dvostepeno uz međuispiranje, najčešće prednagrizanjem u koncentriranijoj a potom završno nagrizanje u razrijeđenijoj otopini.

Nakon kiselinskog nagrizanja potrebno je obratke temeljito isprati vodom.

Kiseline za nagrizanje povremeno treba regenerirati ili mijenjati.

Nagrizanje visokolegiranih čelika kiselinom mnogo rjeđe se izvodi od nagrizanja ostalih crnih metala, a za tu se svrhu obično primjenjuje dvostepena obrada razrijeđenim smjesama kiselina. Sastav otopina, temperatura i ostali radni uvjeti često se prilagođavaju vrsti visokolegiranog čelika [2].

6.5.3.3 Kemijsko nagrizanje crnih metala ostalim sredstvima

Osim kiselim, crni metali mogu se nagrizati i lužnatim otopinama te različitim talinama i plinovima.

Nagrizanje lužnatim otopinama zasniva se na reakciji njihovih sastojaka s

produktima korozije koji se pritom oksidiraju, reduciraju ili daju topive komplekse. Osnova svih kupelji je otopina s 50 do 250 g·dm⁻³ NaOH tako da one ne mogu izazvati koroziju crnih metala, a imaju veliku moć odmašćivanja. Takvim otopinama dodaju se oksidansi, reducensi ili ligandi, što ih podosta poskupljuje. Obrada se izvodi uranjanjem obradaka u vruće kupelji uz eventualno pokretanje predmeta ili miješanje kupelji, a obično traje 10 do 30 minuta.

Nakon obrade potrebno je vrlo temeljito ispiranje jer se lužnate tvari teško ispiru.

Princip *nagrivanja talinama* zasniva se na njihovoj sposobnosti redukcije ili oksidacije korozije crnih metala. U ovu svrhu najčešće se koriste taline NaOH pri temperaturama između 350 i 550°C uz dodatak reducensa, odnosno oksidansa čiji su maseni udjeli 1 do 4%. Nekad se uz oksidanse dodaju i fluoridi radi ubrzanja nagrivanja.

Obrada se isključivo provodi uranjanjem suhих predmeta i traje 5 do 30 minuta. Taline za nagrivanje razgrađuju i masne tvari redukcijom ili oksidacijom, a praktički uopće ne prouzrokuju koroziju crnih metala.

Obratci se odmah nakon obrade naglo hlade uranjanjem u vodu pri čemu kemijski izmjenjeni produkti korozije koji redovito zaostaju na površini obratka otpucavaju i ljušte se, a obratci se ujedno i ispiru. Obratci se dodatno mogu izložiti mlazu hladne ili vruće vode i eventualno kratkotrajnom kiselinskom nagrivanju ili četkanju.

Ovim postupkom moguće je s površine crnih metala ukloniti i najdeblje slojeve korozijskih produkata i drugih onečišćenja, ali zbog visoke temperature postoji opasnost od izobličenja osjetljivijih predmeta [2].

6.5.3.4 Elektrolitičko nagrivanje

Elektrolitičko nagrivanje ili *elektronagrivanje* provodi se električnom strujom u vodenim otopinama ili talinama. Ovaj postupak posebno je prikladan za obradu predmeta jednostavnijeg oblika poput limova, traka i žica. Izvodi se katodnim, anodnim, kombiniranim ili bipolarnim postupkom te postupkom s izmjeničnom strujom.

Katodnim postupkom razvija se vodik koji mehanički rahli i kemijski reducira korozijske produkte, ali može izazvati vodikovu bolest. *Anodnim postupkom* koji

također rahli i eventualno oksidira korozivne produkte, pri čemu se metal otapa te se smanjuju dimenzije obratka. Elektronagrizanje se najčešće izvodi *kombiniranim postupkom*, odnosno periodičnim mjenjanjem smijera struje prema utvrđenom vremenskom programu. Ovakav oblik nagrizanja uvijek se završava anodnom obradom da bi se smanjila opasnost od vodikove bolesti. *Bipolarna obrada* provodi se uranjanjem obratka u elektrolit između anode i katode, pa se katodno obrađuju one plohe koje su okrenute prema anodi, i obratno. Tijekom obrade treba mijenjati položaj obratka rotacijom ili povremenim obrtanjem. *Postupak obrade izmjeničnom strujom* nije osobito učinkovit.

Elektronagrizanje u kiselim otopinama prvenstveno se koristi za obradu ugljičnih i niskolegiranih čelika te lijevanog željeza. Kisele otopine koje se koriste u ovom postupku odgovaraju otopinama za obično kiselinsko nagrizanje, samo su razrijeđenije.

Za provođenje postupka elektronagrizanja u kiselim otopinama potreban je izvor istosmjerne struje napona 4 do 10 V. Obrada se provodi na temperaturi od 20 do 80°C a obično traje 1 do 20 min uz gustoće struje 3 do 30 A·dm⁻², a za obradu čeličnih žica može iznositi i do 200 A·dm⁻² te obrada tada traje samo 0,5 do 1 min.

I visokolegirani čelici mogu se obrađivati ovim postupkom, dok se kiselinsko elektronagrizanje ostalih metala rjeđe provodi i to, kao i legirani čelici, upotrebom izmjenične struje.

Elektronagrizanje u lužnatim otopinama vrlo je srodno elektroodmašćivanju, a redovito se obavlja u otopini NaOH masenog udjela 5 do 20% koja sadrži ligande. Na taj se način najčešće obrađuju ugljični i niskolegirani čelici, ali može se primjeniti i za lijevano željezo i visokolegirane čelike.

Obrada se provodi pri temperaturama 50 do 90°C uz gustoću struje od 1 do 30 A·dm⁻² i obično traje nekoliko minuta. Elektronagrizanjem u lužnatim otopinama obratci se i odmašćuju. Predugom anodnom obradom u lužinama crni se metali pasiviraju ili čak bruniraju, odnosno prevuku slojevima oksida crne boje. Te prevlake mogu štetno djelovati na daljnju obradu pa se često prije toga moraju odstraniti, što se često radi jednostavnim katodnim postupkom u istoj kupelji.

Elektronagrizanjem u talini natrij-hidroksida pretežno se anodno-katodnim postupkom obrađuju crni metali. Elektronagrizanje u talini NaOH, prema načinu izvođenja srodno je kemijskom nagrizanju u talinama.

Nakon elektronagrizanja, predmete je temeljito isprat vodom [2].

6.5.3.5 Kemijsko poliranje

Djelovanjem nekih otopina na metal moguće je povećati glatkoću površine. Kemijsko se poliranje, osim kao predobrada, koristi i kao završna fina obrada prevlaka ili neprevučениh predmeta.

Kemijsko poliranje zasniva se na *geometrijski uvjetovanom* otapanju metala u agresivnim elektrolitima, odnosno bržem otapanju izbočina nego udubina mikroprofila.

Kupelji za kemijsko poliranje često otapaju i produkte korozije, pa mogu poslužiti i za nagrivanje metala.

Nakon obrade kemijskim poliranjem u nekim otopinama na obratcima zaostaju površinski filmovi koji ometaju naknadno nanošenje prevlaka, pa je potrebno naknadno provesti dekapiranje, koje se u ovom slučaju naziva *aktivacijom*, *depasivacijom* ili *bistrenjem*. Ovom obradom redovito se ponešto poveća sjaj.

Kemijsko poliranje najčešće se provodi uranjanjem obratka u otopine.

Ugljični čelici mogu se polirati razrijeđenim smjesama koje uz nitratnu kiselinu sadrže i druge anorganske kiseline poput HCl, H₂SO₄, H₃PO₃, HF i druge. Najbolji učinak daje otopina oksalne kiseline (C₂H₂O₄) masenog udjela ~2,5% sa ~5 g·dm⁻³ vodikova peroksida (H₂O₂), obradom 30 do 60 min pri 20 do 30°C.

Zbog zagađivanja ionima metala otopine često treba mijenjati.

Metali se mogu kemijski polirati i plinskim smjesama. Čelici, i to posebno nehrđajući, posjajuju izlaganjem smjesi dušika (ili zraka), dušik(IV)-oksida, NO₂, klorovodika, HCl i vodene pare [2].

6.5.3.6 Elektrolitičko poliranje

Anodna obrada, kojom su u prikladnim elektrolitima može povećati glatkoća površine metala naziva se *elektrolitičkim poliranjem* ili *elektropoliranjem* kod kojeg se najprije obično postiže visok sjaj (elektrolitičko posjajivanje ili elektroposjajivanje).

Prema mehanizmu procesa, elektropoliranje je srodno kemijskom poliranju, uz razliku da se na obratcima ne odvijaju katodni procesi. Elektrolitičkim poliranjem najprije se gube fine, a nakon toga grublje neravnine pa na početku procesa dolazi do posjajivanja, a zatim do poravnavanja.

Elektropoliranjem se mogu ukloniti tanji slojevi produkata korozije i masnih

tvori, ali se obradom nečistih predmeta postiže manja kvaliteta površine.

U slučaju da nakon elektropoliranja na obratku zaostanu površinski filmovi, on se podvrgava dekapiranju.

Zbog izostanka katodnih reakcija elektropoliranjem se u pravilu dobivaju još glađe i sjajnije površine nego kemijskim poliranjem.

Obrada ovim postupkom brža je što je veća anodna gustoća struje, pa se brzina odvijanja procesa može regulirati promjenom te veličine. To je prednost u odnosu na kemijsko poliranje gdje se ta regulacija obavlja promjenom radne temperature, što je mnogo kompliciranije, pa se za elektropoliranje mogu upotrijebiti manje agresivne otopine.

Nedostatak elektropoliranja u usporedbi s kemijskim poliranjem je što su investicijski nepovoljnije jer su potrebni izvori istosmjerne struje, električne armature itd. Također je elektrolitičko poliranje malih obradaka neekonomično ili čak neprovedivo zbog otežanog uspostavljanja kontakta s pozitivnim polom izvora struje, dok je za veće obratke problem pregrijavanje kupelji u slučaju rada sa većim gustoćama struje.

Elektropoliranjem se najčešće obrađuju ugljični i legirani čelici te aluminij, bakar i njihove legure. Elektropoliranje se obično izvodi pri 45 do 65°C uz anodnu gustoću struje od 5 do 40 A·dm⁻² i napon od 8 do 24 V u trajanju od a do 10 min.

Elektroliti za elektropoliranje su prema sastavu redovito prilagođeni pojedinom metalu koji se obrađuje, ali postoje i univerzalne kupelji kao što su npr. *Jacquetovi* elektroliti. Njihova je osnova perkloratna kiselina, HClO₄ i organske tvari. Uz maseni udio HClO₄ od 5 do 65 % i vode 5 do 40%, kao ostatak redovito sadrže octenu kiselinu, njezin anhidrid ili etanol.

Osim uranjanjem, elektrolitičko se poliranje može izvesti i *tamponskim postupkom* upotrebom katode od nehrđajućeg čelika obložene postojanim spužvastim materijalom natopljenim elektrolitom. Tampon se pri obradi blagim pritiskom ručno pomile po predmetu koji je spojen kao anoda. Takvim načinom izbjegavaju se velike struje, a elektropoliranje se može obaviti i lokalno, odnosno samo na dijelu površine. Za ovakvu obradu primjenjuju se spomenuti *Jaquetovi* elektroliti i posebne kupelji na osnovi kiselina i alkohola.

Elektropoliranje izmjeničnom strujom uspjeva u prvom redu na metalima sklonima pravoj pasivnosti, kao što su nehrđajući čelici i aluminij. Obrada se odvija za vrijeme anodne periode, a katodna spriječava pasiviranje.

Obratke je nakon elektropoliranja potrebno temeljito oprati vodom i eventualno dekapirati te ponovo isprati.

Osim za predobradu, elektrolitičko poliranje služi i za završnu finu obradu prevlaka ili neprevučениh proizvoda [2].

6.5.3.7 Jetkanje materijala

U slučaju da je metalne ili nemetalne obratke potrebno ohrapaviti, osim mehaničkih postupaka može se koristiti i *jetkanje*, odnosno kemijsko ili, rjeđe, elektrolitičko otapanje. Jetkanjem se kod galvanskih i drugih nanošenja prevlaka može povećati čvrstoća prijanjanja.

Kemijsko jetkanje provodi se otopinama koje agresivno djeluju na obratke pa se metali često jetkaju otopinama za nagrivanje bez dodataka inhibitora. Ova obrada najčešće se izvodi na čistim metalnim ploham nakon odmaščivanja i nagrivanja.

Od metala, prije prevlačenja najčešće se jetkaju ugljični čelici koji se, osim spomenutim sredstvima, mogu nagrivate i razrijeđenom nitratnom kiselinom uz eventualni dodatak željezo(III)-klorida, FeCl_3 .

Elektrolitičko jetkanje ili *elektrojetkanje* rjeđe se primjenjuje, i to samo za metale, a izvodi se anodnom obradom u otopinama male agresivnosti, pa se tako primjerice ugljični čelici mogu elektrolitički jetkati otopinom amonij-klorida, NH_4Cl .

Elektrojetkanje se može provesti i u kupeljima za elektrolitičko nagrivanje.

Jetkanje je prema načinu izvođenja vrlo srodno kemijskom, odnosno elektrolitičkom nagrivanju u vodenim otopinama. Nakon jetkanja, na površini metala često zaostaje mulj [2].

6.5.3.8 Kemijsko uklanjanje anorganskih onečišćenja

Površine materijala na koje treba nanijeti prevlake, osim masnim tvarima i produktima korozije mogu biti onečišćeni i anorganskim onečišćenjima nastalim tijekom izrade i obrade predmeta ili za vrijeme njegove eksploatacije. Takva anorganska onečišćenja redovito se odstranjuju prije opisanim postupcima predobrade. Primjerice anorganska prašina pomješana s masnim tvarima te zrnca abraziva uključena u ostatke pasta za brušenje i poliranje, skidaju se odmaščivanjem. Za uklanjanje ljevačkog pijeska može se primjeniti nagrivanjima u kupelji s fluoridnom kiselinom, a troske plameno čišćenje. Suha prašina i zrnca često

se brišu krpama ili otpuhuju, odnosno usisavaju strujom zraka.

Također se uklanjanje ljevačkog pijeska, ali i čađe, koksa, grafita i mulja nastalog nagrizanjem ili jetkanjem može provesti uranjanjem u taline, i to osobito oksidativne koje inače služe za nagrizanje.

Uklanjanje karbonatnog kamenca s površine čeličnih predmeta često se provodi razrijeđenom i inhibiranom kloridnom ili nitratnom kiselinom. Za otapanje kamenca u kojem osim karbonata ima i silikata, moraju se primijeniti kisele smjese s fluoridnom kiselinom.

Mulj zaostao nakon nagrizanja i jetkanja, osim talinama i četkanjem, odnosno obradom oksidativnim otopinama, može se skidati i primjenom ultrazvuka u razrijeđenoj kloridnoj kiselini ili otopini CrO_3 pri sobnoj temperaturi ili u vrućoj natrijevoj lužini uz dodatak kalij permanganata, KmnO_4 . U obzir dolazi i anodna obrada u otopinama natrij cijanida. Tim se postupcima uklanja i grafit zaostao nakon obrade deformacijom.

Nabrojene metode odstranjivanja mulja koriste se samo kada se on ne može ukloniti ispiranjem uranjanjem ili prskanjem. Mulj se s crnih metala najteže uklanja nakon nagrizanja sulfatnom kiselinom.

Nakon kemijskog uklanjanja kamenca ili mulja potrebno je obratke temeljito isprati vodom, i eventualno neutralizirati uz ponovno ispiranje [2].

6.5.4 Uklanjanje prevlaka

6.5.4.1 Uklanjanje metalnih prevlaka

Ponekad je prije ponovnog prevlačenja potrebno s predmeta ukloniti stare ili neuspjele prevlake. To se često radi primjenom postupaka mehaničke ili kemijske predobrade. Tako se metalne prevlake mogu prebrusiti ili pak otopiti kemijskim, odnosno elektrolitičkim jetkanjem. Za kemijsko uklanjanje tih prevlaka postoje i posebne otopine koje ne smiju agresivno djelovati na osnovni materijal. Metalne se prevlake s električni vodljivih podloga, osim kemijskom obradom, mogu odstraniti i elektrolitičkim, odnosno anodnim otapanjem, a poželjno je da se pritom otopljeni metal katodno izlučuje, čime se ujedno čisti kupelj.

Brzina kemijskog ili anodnog otapanja metalnih prevlaka kreće se od 2 do 50 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, a za tanje prevlake biraju se sporiji postupci da bi sespriječilo oštećivanje

podloge.

Postupci otapanja su, prema načinu izvođenja, vrlo srodni kemijskom, odnosno anodnom nagrivanju ili jetkanju [2].

6.5.4.2 Uklanjanje anorganskih nemetalnih prevlaka

Anorganske nemetalne prevlake mogu se odstraniti postupcima mehaničke ili kemijske predobrade, odnosno kemijskim otapanjem.

Deblji oksidni slojevi uklanjaju se s metala kemijskim nagrivanjem, a tanji filmovi dekapiranjem.

Fosfatne se prevlake otapaju u kupeljima za kiselinsko nagrivanje koje su redovito inhibirane.

Kromatne prevlake s metala obično se odstranjuju kratkotrajnom obradom u kiselim otopinama.

Prevlake *emajla* često se uklanjaju mlazom abraziva, a može se i kemijski otopiti 20 do 30%-tnom fluoridnom kiselinom pri $\sim 25^{\circ}\text{C}$, ili inhibiranom razrijeđenom smjesom sulfatne ili fluoridne kiseline. Također se može primjeniti i dugotrajna obrada vrućom koncentriranom otopinom NaOH, odnosno uranjanjem u talinu NaOH pri 450 do 600°C [2].

6.5.4.3 Uklanjanje organskih prevlaka

Organske prevlake uklanjaju se postupcima mehaničke predobrade, a u nekim slučajevima i postupcima odmašćivanja. Odmašćivanjem se primjerice odstranjuju prevlake za privremenu zaštitu od korozije.

Boje, lakovi i njima srodne prevlake mogu se odstraniti paljenjem primjenom benzinskih ili špiritnih plamenika uz naknadno uklanjanje karboniziranih ostataka četkanjem.

Organske prevlake uspješno se otklanjaju i obradom u oksidativnim talinama natrij-hidroksida pri 300 do 450°C . Koncentrirana otopina NaOH, pogotovo zagrijana, omekšava mnoge od spomenutih prevlaka pa se nakon ispiranja lužine vodom one lako skidaju. Za istu svrhu mogu se upotrebljavati i lužnate paste. Učinkovitost takve obrade moguće je pospešiti dodatkom organskih otapal, koja se miješaju s vodom, kao na primjer aceton i etanol.

Važna metoda za uklanjanje organskih prevlaka, posebno boja i lakova, zasniva se na njihovom bubrenju, mekšanju i djelomičnom otapanju u organskim otapalima. Iako su za takvu vrstu obrade upotrebljivi i komercijalni razrjeđivači boja i lakova, češće se opotrebljavaju posebne smjese ugljikovodika (npr. benzin, benzen, toluen, ksilen itd.), kloriranih ugljikovodika (npr. tikloretena, tetraklormetana, metilenklorida i sl.), acetona i drugih ketona, metanola i drugih alkohola, estera, etera itd., redovito uz dodatak nehlapljivih tvari (npr. parafina, acetilceluloze i sl.). Obratci se tim sredstvima uranjanjem ili premazivanjem. Nakon primjene postupka obradak se lako čisti trljanjem krpama, struganjem lopaticama i drugim mehaničkim metodama [2].

6.5.5 Metode predobrade karakteristične za galvanizaciju

Dosad nabrojene metode predobrade osim za galvanizaciju, primjenjive su za sve načine nanošenja prevlaka, bilo metalnih, bilo nemetalnih te spadaju u uobičajene načine predobrade, gdje je cilj dobiti površinu odgovarajuće kvalitete da bi se mogla uspješno prevući nekom od metoda prevlačenja. Postoje posebne metode predobrade koje su karakteristične za galvanizaciju. One se uglavnom primijenjuju samo za predobradu nekih metala (npr. aluminijska, magnezij i njihovih legura) te nevodljivih materijala.

Galvanske prevlake nakon provedene uobičajene predobrade vrlo loše prijanjaju uz navedene metale zbog zaostalih filmova oksida i drugih produkata korozije na njihovoj površini, i eventualno zbog agresivnog djelovanja elektrolita na takve podloge. Zato se takve podloge moraju posebno pripremiti, i to najčešće nanošenjem međusloja nekog drugog metala (npr. cinka) postupkom *metalizacije ionskom izmjenom*.

Kod električki nevodljivih materijala potrebno je prije galvanskog prevlačenja postići vodljivost njihove površine nanošenjem međusloja metala ili grafita. To se najčešće radi primjenom postupka *metalizacije kemijskom redukcijom*, a u obzir dolazi i *fizikalno napanje*, primjenom vodljivih lakova, itd [2].

6.6 Galvanske kupelji

Galvanske prevlake najčešće se nanose elektrolizom vodenih otopina nosilaca metala. Kupelji za galvanizaciju pripremaju se otapanjem odgovarajućih kemikalija u

čistoj i što mekšoj vodi. Preporuča se primjena deionizirane ili destilirane vode, no često je upotrebljiva i meka vodovodna voda.

Ioni nosioci metala dobivaju se iz osnovnih kemikalija izravno (otapanjem) ili kemijskim reakcijama (preparacijom).

Galvanske kupelji osim nosilaca metala gotovo uvijek sadrže i određene dodatke koji omogućuju izlučivanje kvalitetnih prevlaka pri trajnome radu. Ti dodaci reguliraju i stabiliziraju pH-vrijednost kupelji, povećavaju njihovu električnu provodljivost, olakšavaju otapanje anoda i smanjuju hrapavost, poroznost i krhkost prevlaka. Često jedan dodatak ima višestruku namjenu.

Najčešće se za regulaciju pH vrijednosti koriste jake kiseline i lužine (npr. H_2SO_4 u kiselim, a $NaOH$ u lužnatim kupeljima). Tijekom dužeg rada, stabilizacija pH-vrijednosti kupelji postiže se dodavanjem tzv. *pufera*, kao što su slabe kiselina (npr. ortoboratna kiselina H_3BO_3) ili soli jakih kiselina i slabih lužina (npr. aluminij-sulfat) za kiselo područje, odnosno slabe lužine (npr. amonij-hidroksid, NH_4OH) ili soli jakih lužina i slabih kiselina (npr. kalij-karbonat) za lužnato područje.

Za povećanje električne provodljivosti koriste se jaki elektroliti koji potpunom disocijacijom daju ione velike gibljivosti. Takvo djelovanje imaju jake kiseline (npr. H_2SO_4) i lužine (npr. $NaOH$ i KOH) te neke soli (npr. Na_2SO_4 , $NaCl$ itd.). Povećanjem provodljivosti smanjuje se radni napon, što je povoljno sa stajališta iskorištenja električne energije.

Lakše otapanje anoda postiže se u kupeljima s jednostavnim ionima metala prevlake dodatkom jakih kiselina, različitih klorida i drugih tvari. Prevelike koncentracije dodataka za olakšavanje otapanja anoda redovito smanjuju katodno iskorištenje struje. Procesom elektrokristalizacije formiraju se galvanske prevlake, pri čemu se prvo pojavljuju kristalne klice na kojima zatim rastu kristaliti. Ako je njihova brzina rasta veća od brzine pojava novih klica, što je redovita pojava u kupeljima bez dodataka, nastaju grubozrnate prevlake, a ponekad je izražena sklonost nastajanja izraslina u obliku bradavica i dendrita, posebno na bridovima, kutevima i izbočenim dijelovima predmeta. Takve prevlake su hrapavije pa se gubi sjaj glatkih i sjajnijih podloga, što je vidljivo već na slojevima debljine $\sim 1 \mu m$. Dobivene mutne prevlake ("mat") često naknadno treba polirati pa se znatno povećavaju troškovi obrade. Iz tog razloga u mnoge galvanske kupelji dodaju tvari za usitnjavanje zrna ili povećanje sjaja.

Usitnjavanje zrna postiže se dodatkom organskih tvari koloidnoga karaktera,

kakve su želatina, tutkalo, dekstrin itd. Ti su sastojci posebno važni u kiselim kupeljima za nanošenje olova, kositra i PbSn-legura koje su sklone izlučivanju hrapavih prevlaka vrlo grubog zrna, odnosno pojavi izraslina. Elektroliti s kompleksnim ionima općenito daju prevlake sitnijeg zrna nego kupelji s jednostavnim ionima metala.

Dodaci za sjaj pospješuju rast kristala prilikom galvanskog izlučivanja i time poboljšavaju moć mikroraspodjele (mikrorasipanja) kupelji. Koncentracija dodataka za sjaj redovito se kreće između 0,1 i 5 g·dm⁻³. Primjenjuju se organski i anorganski dodaci. Organski se više primjenjuju.

Od anorganskih dodataka za sjaj najvažnije su soli drugih metala (npr. nikla u kupeljima za kadmiranje; cinka, kadmija ili kobalta u kupeljima za niklanje itd.) te spojevi sumpora. (npr. kalij -tiocijanat, KCNS, za cijanidno pobakrivanje; emulgirani ugljik(IV)-sulfid, CS₂ za posrebrivanje i sl.). Mnogi od anorganskih dodataka imaju sposobnost poravnavanja površine podloge, tj. djeluju kao nivelatori.

Organski dodaci za sjaj obično se dijele na dodatke prve i druge vrste.

Organski dodaci prve vrste, kakvi su primjerice butindiol, kumarin ili kinolin za niklanje, piperonal za cijanidno pocinčavanje, tiokarbamid za sulfatno pobakrivanje itd., daju prevlakama visok sjaj. Mnogi od tih dodataka također djeluju kao nivelatori, ali ujedno povećavaju napetosti u prevlakama i uzrokuju njihovu krhkost.

Organskim dodacima druge vrste postiže se izlučivanje polusjajnih prevlaka veće žilavosti i malih napetosti, što znači da mogu smanjiti nepoželjne učinke dodataka prve vrste. Dodaci druge vrste su npr. natrij-saharinat, p-toluensulfonamid, natrij-naftalendisulfonat itd.

Kupelji za dobivanje sjajnih prevlaka obično sadrže dodatke obje vrste, s tim da je koncentracije dodataka prve vrste u pravilu desetak puta manja od koncentracije dodataka druge vrste, koje je reda veličine 1 g·dm⁻³.

Mehanizam djelovanja dodataka za sjaj nije potpuno razjašnjen ali pretpostavlja se da se oni adsorbiraju na površinu metala pa se u tijeku obrade sami ili pak produkti njihove katodne redukcije uključuju u prevlake. Na taj način usporava se rast prethodno nastalih kristala i olakšava pojava novih kristalnih klica, čime se sprječava povećanje hrapavosti.

Isti princip djelovanja imaju i *nivelatori*, s tim da se oni uglavnom adsorbiraju na mikroizbočine te na njima usporavaju rast prevlaka. Treba napomenuti da da se

prisutnošću dodataka za sjaj često dobivaju prevlake slojevite (laminarne) umjesto stupićaste (kolumnarne) teksture.

Sjajne galvanske prevlake obično su tvrđe i neotpornije na koroziju od prevlaka dobivenih iz kupelji bez dodataka za sjaj. Dodaci za sjaj djeluju samo u određenom području katodnih gustoća struje koje se ne mora poklapati s područjem u kojem se izlučuju kvalitetne prevlake. Uz prevelike koncentracije ovih dodataka nastaju krhke i tamne prevlake pa na to treba posebno pripaziti.

Pri galvanizaciji se na površini obratka neko vrijeme zadržavaju mjehurići vodika, što posebno dolazi do izražaja kod malih katodnih iskorištenja struje. Na tim mjestima zaostaju udubine od kojih daljnjim rastom prevlake nastaju unutrašnje pore tj. dolazi do galvanskog pitinga. Da bi se olakšalo odvajanje mjehurića vodika sa površine obratka, nekim od načina treba postići njegovo relativno gibanje u odnosu na kupelj. Za istu svrhu često se upotrebljavaju *dodaci za kvašenje* koji smanjuju napetost površine elektrolita, pa su mjehurići vodika mnogo manji i lakše se odvajaju od površine obratka. Kako se ti dodaci koriste za spriječavanje pitinga, nazivaju se *antipiterima*. Ta sredstva također olakšavaju anodni i katodni proces zbog ublažavanja koncentracijske polarizacije elektroda, a donekle i poboljšavaju moć mikroraspodjele i tako pridonose glatkoći izlučene prevlake. Upotrebom antipitera na obratcima zaostaje tanji film elektrolita, pa se na taj način smanjuju gubici i ubrzava se ispiranje.

Elektroliti za izlučivanje sjajnih prevlaka gotovo uvijek sadrže antipitere, a njihova je koncentracija obično reda veličine $0,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Sadržaj otopljenih tvari u galvanskim kupeljima kreće se između 30 i 600 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Iako daju prevlake grubljeg zrna, koncentriraniji elektroliti češće se primjenjuju jer omogućavaju rad s većim gustoćama katodne struje. Razrjeđenije kupelji se iz ekonomskih razloga koriste samo za izlučivanje plemenitih metala. Kod prevelikih koncentracija može doći do zamućenja kupelji zbog ograničene topivosti sastojaka. Neotopljene se čestice tada uklapaju u prevlake čineći ih hrapavijima i nekvalitetnijima [2].

6.6.1 Kontrola i održavanje galvanskih kupelji

Koncentracija i sastav galvanskih kupelji mijenjaju se tijekom rada pa ih je potrebno kontrolirati i održavati. Te promjene izaziva neujednačenost anodnog i

katodnog iskorištenja struje, protok robe, isparivanje vode, kemijsko djelovanje sastojaka zraka itd.

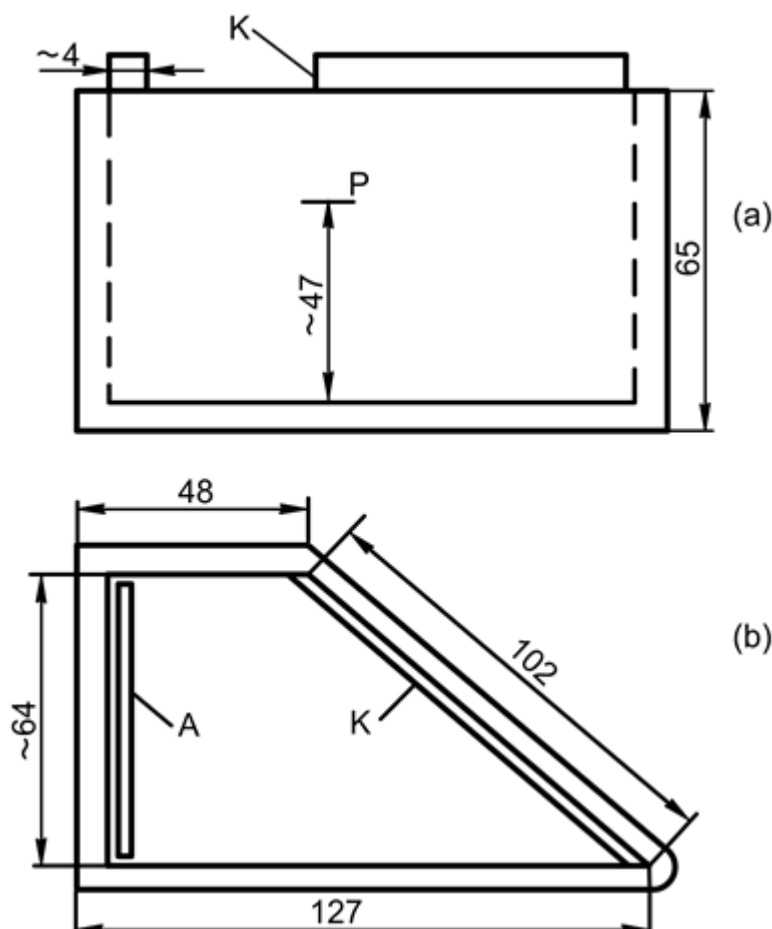
Anodnim se procesima u kupeljima povećava koncentracija iona metala, smanjuje pH-vrijednost i oksidiraju organski dodaci, dok katodni procesi smanjuju koncentraciju iona metala, povećavaju pH-vrijednost i reduciraju organske dodatke. Kupelj se razrijeđuje unošenjem vode zaostale na predmetima nakon ispiranja u posljednjoj operaciji predobrade i iznošenjem elektrolita nakon galvanizacije, a isparavanje vode uzrokuje koncentriranje kupelji. Od sastojaka zraka kemijski djeluju O_2 i CO_2 , i to ponajprije na cijanidne i druge lužnate elektrolite. Isto tako iz anoda, kemikalija, zraka itd. u elektrolite dopijevaju različita organska, topljiva i netopljiva onečišćenja.

Posljedica spomenutih promjena kupelji je pogoršanje izgleda i drugih svojstava prevlaka. Primjerice uz velike koncentracije karbonata u cijanidnim otopinama talože se Na_2CO_3 ili K_2CO_3 pa se dobivaju hrapave bradavičaste prevlake, a produkti raspada organskih dodataka za sjaj i kvašenje povećavaju krhkost galvanski nanešenih prevlaka.

Kontrola sastava galvanskih kupelji izvodi se brzim analitičkim metodama te prevlačenjem uzoraka u pokusnim ćelijama nakon uobičajene predobrade. Analitički se npr. jednom tjedno određuje sadržaj metala i drugih bitnih sastojaka. Prema potrebi utvrđuje se i prisutnost organskih onečišćenja. Organske dodatke nije lako odrediti analitički pa se njihova koncentracija procjenjuje posredno. Tako se npr. prisutnost dodataka za kvašenje kontrolira mjerenjem napetosti površine. Većini kupelji potrebno je svaki dan izmjeriti pH-vrijednost, a nekima i gustoću.

Djelotvornost dodataka za sjaj i kvašenje obično se ispituje pokusnom elektrolizom u posebnim laboratorijskim ćelijama, pri čemu je moguće dobivanje i drugih podataka o stanju kupelji. Za tu svrhu vrlo često se primjenjuje *Hullova ćelija* koju prikazuje slika 8.

Obično se na osnovi analize već prije pokusa u *Hullovoj ćeliji* korigiraju koncentracija glavnih sastojaka i pH vrijednosti kupelji pa slika prevlake prvenstveno služi za kontrolu koncentracije dodataka za sjaj i kvašenje, odnosno za otkrivanje prisutnih onečišćenja. Nakon što se korigira sastav elektrolita u ćeliji ponavlja se pokus.



Slika 8. Hullova ćelija za 250 cm^3 elektrolita: (a) nacrt, (b) tlocrt;
K – katoda, A- anoda, P –oznaka za punjenje

Taj se postupak, ako je potrebno ponavlja sve dok se ne dobije normalna slika prevlake s uobičajenim područjem upotrebljivih gustoća struje. Na osnovi dobivenih rezultata tada se pristupa korekturi elektrolita u radnoj kadi.

Osim izgleda (sjaja), kao kriterij prevlake izlučene u *Hullovoj ćeliji* mogu poslužiti i sposobnost zaštite od korozije, tvrdoća, čvrstoća prianjanja itd. u pojedinim zonama katodnog lima.

Pokusi u Hullovoj i srodnim ćelijama mogu se primijeniti i za ispitivanje moći pokrivanja i moći mikroraspodjele. Što je uz određenu ukupnu struju nepokrivena zona na katodnom limu šira, lošija je moć pokrivanja, a što su razlike između lokalnih debljina prevlaka uzduž lima manje, bolja je moć makroraspodjele. Isto tako ovakve ćelije služe i za određivanje optimalnih radnih uvjeta, ponajprije prosječne katodne gustoće struje i temperature kupelji.

Za održavanje galvanskih kupelji, osim analize i pokusa u pokusnim ćelijama, potrebno je kontrolirati izgled i druga svojstva površine prevučenih predmeta čiji su tipični nedostaci pokazatelji određenih odstupanja sastava elektrolita. Također se empirijski može utvrditi koliko dodataka za sjaj treba nadomjestiti svakih 1000 Ah rada, o čemu podatke redovito daju i proizvođači galvanskih kemikalija.

Anorganske nečistoće iz galvanskih kupelji najčešće se uklanjaju filtracijom nakon taloženja pomoću odgovarajućih kemikalija. Isto tako, filtracijom se uklanjaju i suspendiranja onečišćenja koja uglavnom potječu iz anodnog mulja nastalog runjenjem anoda. Zato je preporučljivo anode staviti u platnene vrećice izrađene od vlakana koprive ili pamuka te umjetnih vlakana kao što su poliamidi, polipropilen itd. Takve tkanine upotrebljavaju se i za filtraciju kupelji.

Organska onečišćenja nastala uglavnom razgradnjom organskih dodataka najčešće se uklanjaju adsorpcijom, obično obradom aktivnim ugljenom koji se ostavi da djeluje jedan sat, a zatim se obavlja filtracija. Umjesto tog načina, može se kupelj filtrirati kroz platno na koje je prije toga nanesen sloj aktivnog ugljena.

Važno je i da se strani metali koji nepažnjom upadnu u galvansku kadu odmah izvade jer bi se inače elektrolit vrlo brzo zagadio stranim metalima [2].

6.7 Naknadna obrada

U naknadnu obradu galvanski prevučenih predmeta ubrajamo sušenje te mehaničke i kemijske, odnosno elektrolitičke operacije.

Sušenje u većini slučajeva nije potrebno jer se predmeti nakon završnog ispiranja vrućom vodom osuše na zraku. Da bi došlo do toga, temperatura vode mora biti što viša, a obratci se moraju ispirati dovoljno dugo da se zagriju. Preporuča se primjena deionizirane ili destilirane vode umjesto vodovodne, koja je obično tvrda pa ispiranje njome izaziva pojavu mrlja na površini osušenih obradaka. Sušenje se može ubrzati otpuhivanjem zaostalih kapi vode strujom zraka. U nekim slučajevima u kadu za završno ispiranje dodaju se tvari koje smanjuju napetost površine da bi se pri vađenju na predmetima zadržalo što manje vode.

U slučaju da je nakon galvanizacije ipak potrebno sušenje obradaka, najjednostavnije je to učiniti piljevinom od bokova, lipova, javorova ili jablanova drva, u kojoj ne smije biti smole ni tanina. Također se sušenje može provesti i u komornim ili tunelskim sušionicima koji se zagrijavaju vrućim zrakom.

Za sušenje mogu poslužiti i organska otapala.

Mehanička obrada galvanskih prevlaka katkad se obavlja poliranjem radi postizanja visokog sjaja ili finim brušenjem radi korekcije dimenzija obradka. Kako se u praksi koriste galvanski postupci koji izravno daju prevlake visokog sjaja, poliranje se ne koristi često.

Toplinska obrada galvanskih prevlaka primjenjuje se samo u specijalnim slučajevima, a najčešće se provodi zagrijavanjem obratka na zraku ili u nekom od ulja, radi smanjenja vodikove krhkosti ili poroznosti.

Kemijska obrada često se provodi *kromatiranjem* ili *patiniranjem*.

Kemijsko ili elektrolitičko jetkanje koristi se za prevlake kod kojih je potrebno povećati gustoću pukotina koje se mogu pojaviti zbog velikih napetosti, što je karakteristično za galvanski izlučeni krom, a provodi se uranjanjem u hladnu 20%-tnu kloridnu kiselinu ili se provodi anodno jetkanje [2].

6.8 Kontrola gotovog proizvoda

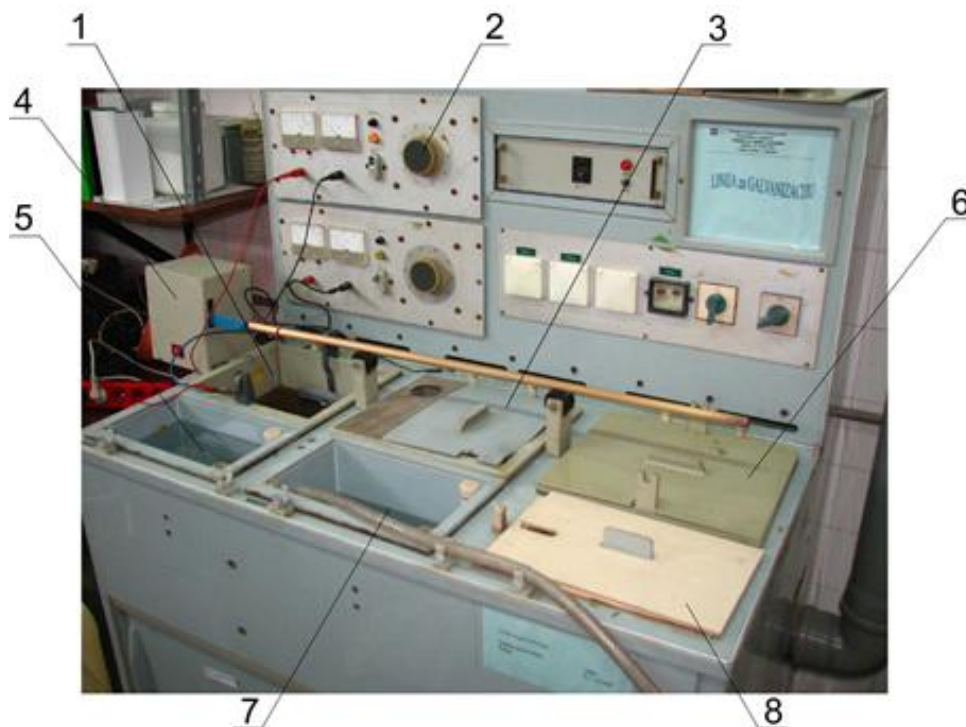
Dvije osnovne karakteristike koje čine i definiraju pojam kvalitete prevlake općenito su debljina i izgled površine. Primjenom različitih jednostavnih fizikalnih i laboratorijskih testova, moguće je točno odrediti debljinu prevlake, ujednačenost, čvrstoću prijanjanja i izgled površine. Točno definirani pojmovi kvalitete kao i točno definirane metode uzimanja uzoraka za ispitivanje i drugi relevantni podaci, nalaze se u okvirima standarda HRN ISO 1461 i HRN ISO 14713 [10].

7. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu potrebno je bilo provesti elektrokemijsko pocinčavanje pločica ugljičnog čelika, te ispitati njihovu korozivnu postojanost u slanoj i vlažnoj komori u ovisnosti o primjenjenim parametrima pocinčavanja. Cjelokupni eksperiment proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

7.1. Pocinčavanje uzoraka na uređaju za galvanizaciju

Slika 9. prikazuje opremu za galvanizaciju na kojoj je proveden eksperiment.



Slika 9. Oprema za galvanizaciju

Dijelovi opreme za galvanizaciju su:

1. kada za nanošenje prevlake
2. regulator struje
3. kada za vruće odmaščivanje
4. uređaj za postizanje relativnog gibanja obratka u odnosu na elektrolit
5. kada za ispiranje
6. kada za pasivaciju
7. kada za ispiranje

Eksperiment obuhvaća nanošenje cinkove prevlake na 24 pločice od ugljičnog čelika uz primjenu različitih radnih parametara za svaku od njih. Parametri koji su se mjenjali tijekom eksperimenta su: radna jakost struje, vrijeme trajanja nanošenja prevlake te primjena pasivacije površine.

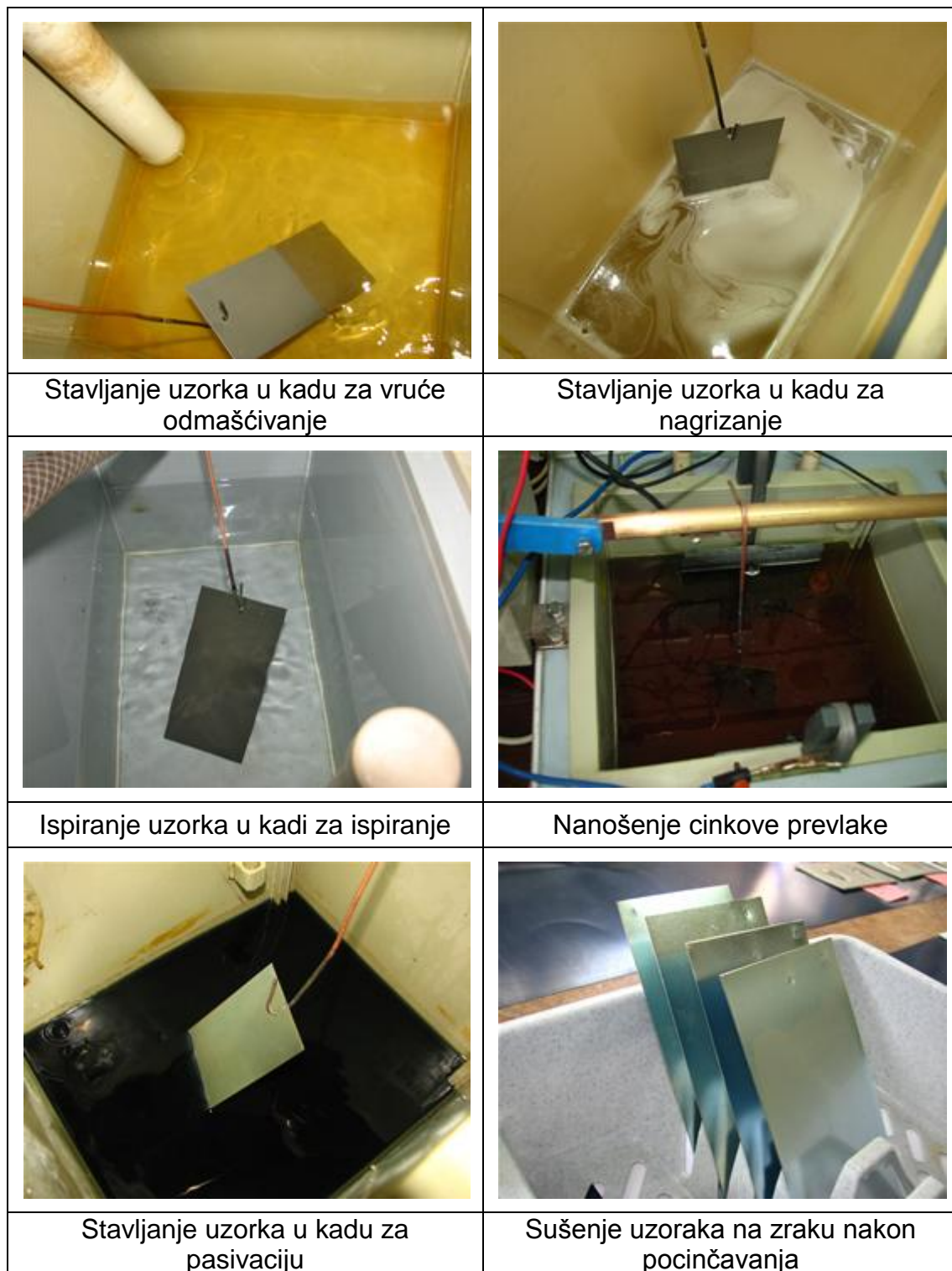
Potpuni podaci o parametrima obrade za svaku od pločica dani su u tablici 7.1.

Tablica 7.1. Parametri pocinčavanja

Broj uzorka	Jakost struje pocinčavanja [A]	Gustoća struje pocinčavanja [A/dm ²]	Vrijeme obrade [min]	Prosječna debljina prevlake [μm]	Pasivirano
1	2	1	15	7,0	da
2	2	1	30	12,0	da
3	2	1	45	14,6	da
4	2	1	15	7,4	ne
5	2	1	30	10,7	ne
6	2	1	45	16,6	ne
7	3	1,5	15	6,0	da
8	3	1,5	30	12,3	da
9	3	1,5	45	19,6	da
10	3	1,5	15	7,0	ne
11	3	1,5	30	13,3	ne
12	3	1,5	45	18,4	ne
13	4	2	15	10,3	da
14	4	2	30	16,7	da
15	4	2	45	21,6	da
16	4	2	15	10,5	ne
17	4	2	30	15,2	ne
18	4	2	45	22,3	ne
19	5	2,5	15	7,2	da
20	5	2,5	30	17,2	da
21	5	2,5	45	26,2	da
22	5	2,5	15	7,1	ne
23	5	2,5	30	17,2	ne
24	5	2,5	45	26,4	ne
25	1,5	0,75	15	5,5	da
26	2	1	15	6,0	da
27	3	1,5	15	10,3	da

Postupak pocinčavanja (Slika 10.) proveden je slijedećim redoslijedom:

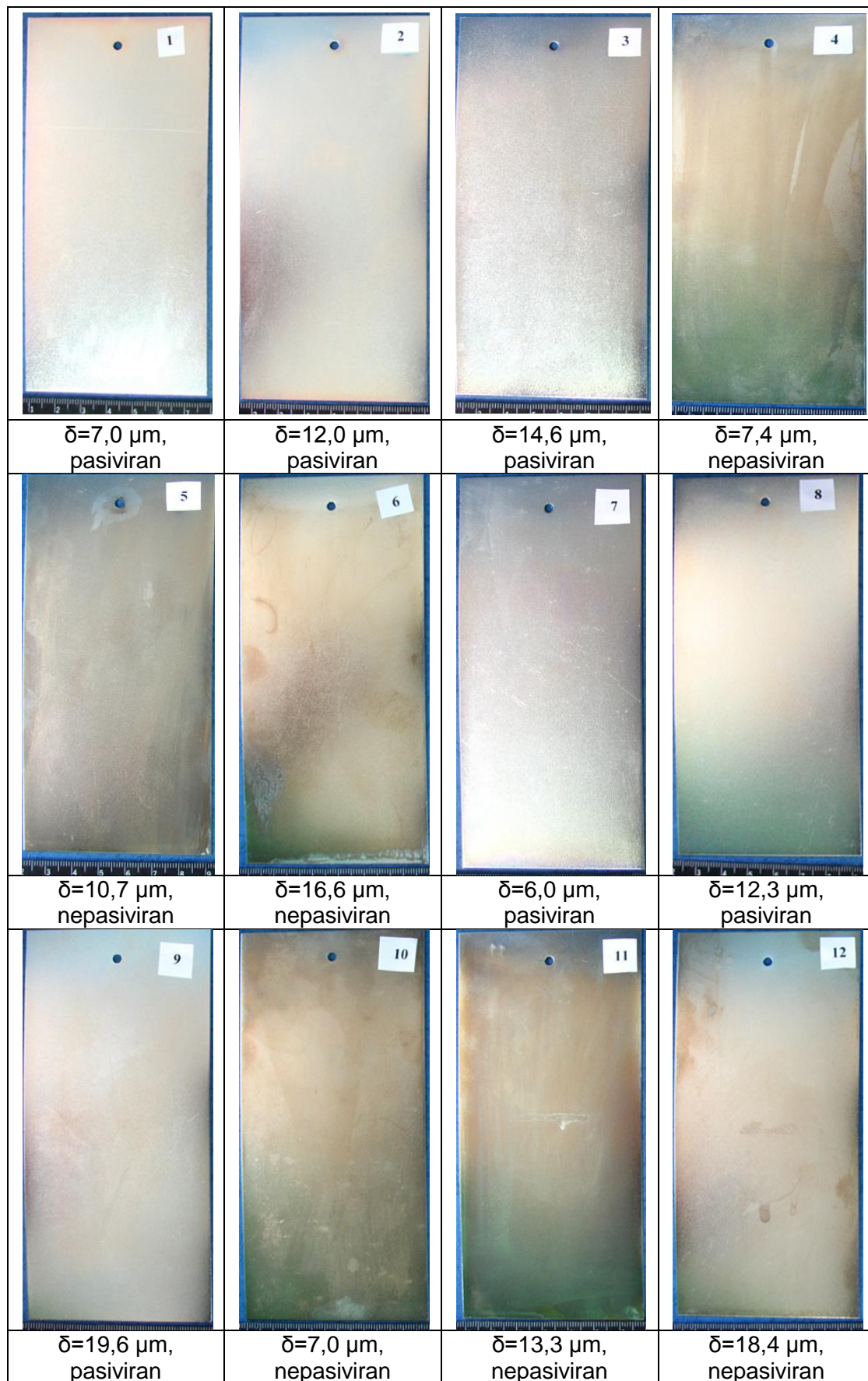
1. vruće odmaščivanje u trajanju od 5 do 10 minuta u lužnatoj otopini. Korištena je mješavina tekućina tvorničkih naziva Slotoclean AK161 i Slotoclean RV111 razrijeđenih vodom u volumnom omjeru 3:1:32
2. ispiranje vodovodnom vodom
3. nagrizanje u razrijeđenoj kloridnoj kiselini (HCl) s dodatkom kemikalije tvorničkog naziva Slotoclean BEF30 koja pospješuje nagrizanje masnoćom onečišćenih dijelova i sprječava nagrizanje osnovnog materijala. Volumni omjer sastojaka mješavine je HCl: Slotoclean BEF30:H₂O = 2:0,12:1
4. ispiranje vodovodnom vodom
5. pocinčavanje koje je provedeno u elektrolitu koji se sastoji od kloridne kiseline, cinkovog klorida, borne kiseline i dodatka za sjaj, uz primjenu dvije anode od 99,95%-tnog cinka.
6. pasivacija u mješavini tekućine tvorničkog naziva Proseal XZ120 i vode u omjeru 1:10, u trajanju od 50 sekundi
7. ispiranje vodovodnom vodom















Slika 10. Postupak galvanskog pocinčavanja

Kemikalije za provođenje eksperimenta preuzete su prethodno pripremljene iz tvornice metalne robe "Kordun" iz Karlovca.

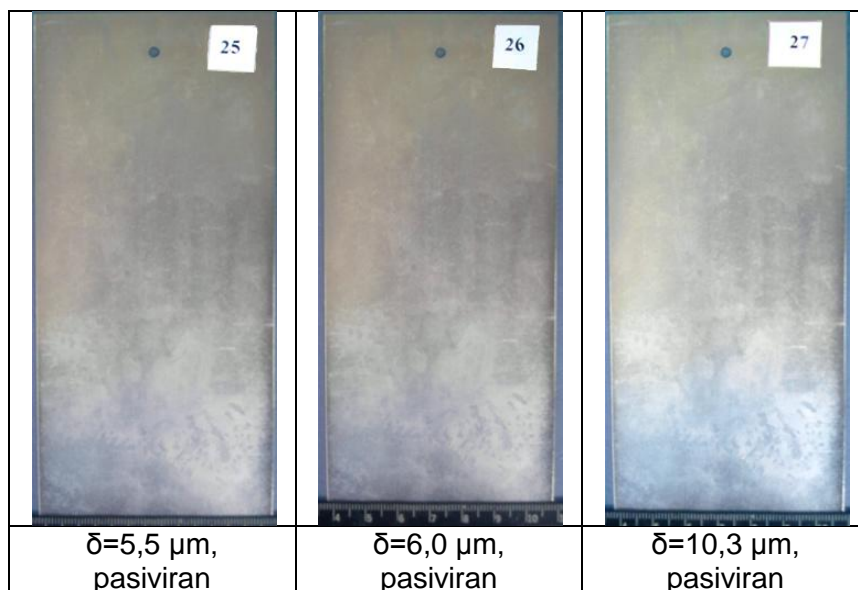
Na slikama 11, 12 i 13 prikazani su uzorci nakon galvanskog pocinčavanja uz informacije o prosječnoj debljini prevlake i izvršenoj pasivaciji.



Slika 11. Uzorci 1– 12 nakon pocinčavanja

			
$\delta=10,3 \mu\text{m}$, pasiviran	$\delta=16,7 \mu\text{m}$, pasiviran	$\delta=21,6 \mu\text{m}$, pasiviran	$\delta=10,5 \mu\text{m}$, nepasiviran
			
$\delta=15,2 \mu\text{m}$, nepasiviran	$\delta=22,3 \mu\text{m}$, nepasiviran	$\delta=7,2 \mu\text{m}$, pasiviran	$\delta=17,2 \mu\text{m}$, pasiviran
			
$\delta=26,2 \mu\text{m}$, pasiviran	$\delta=7,1 \mu\text{m}$, nepasiviran	$\delta=17,2 \mu\text{m}$, nepasiviran	$\delta=26,4 \mu\text{m}$, nepasiviran

Slika 12. Uzorci 13– 24 nakon pocinčavanja



Slika 13. Uzorci 25– 27 nakon pocinčavanja

7.2. Mjerenje debljine prevlake

Mjerenje debljine prevlake provedeno je na svim uzorcima prije korozivskih ispitivanja sukladno normi HRN EN ISO 2308, magnetskom metodom pomoću uređaja QUANIX 1500 proizvođača Köln. Mjerenje debljine prevlake prikazano je na slici 14.

Pri mjerenju debljine prevlake ovom metodom može doći do pogrešaka koje se kreću između ± 3 i $\pm 15\%$, a koje prouzrokuju geometrijski faktori te permeabilnost podloge i prevlake. Od geometrijskih faktora najvažniji su hrapavost podloge i prevlake, zaobljenost površine, udaljenost od ruba uzorka i debljina podloge. Pogreške može izazvati i zemljino ili neko drugo magnetno polje, kao i remanentni magnetizam podloge, odnosno prevlake. Takvi uzroci pogrešaka izbjegavaju se odgovarajućim baždarenjem. Poroznost prevlake i prisutnost uključaka ne utječu na rezultate mjerenja [2].



Slika 14. Mjerenje uređajem za mjerenje debljne prevlake

7.3. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori

Nakon pocinčavanja uzorci su ispitani u slanoj komori (slika 15). Ispitivanje je provedeno sukladno normi DIN 50021 SS u komori Ascott, model 5450 u trajanju od 72 sata.

Parametri ispitivanja dani su u tablici 7.2.

Tablica 7.2. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

Parametri ispitivanja	Norma DIN 50021 SS	Uvjeti ispitivanja
Trajanje ispitivanja [h]	prema dogovoru	72
Temperatura ispitnog prostora [°C]	35 ± 2	35 ± 0,1
Volumen ispitnog prostora [l]	min 400	450
Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka [°C]	45-50	47
Tlak komprimiranog zraka [bar]	0,7-1,4	0,98
Korištena otopina	NaCl	NaCl
Koncentracija korištene otopine [%]	5	5
Količina sakupljenog kondezata [ml / 80cm·h]	1,5±0,5	2
pH vrijednost kondezata pri 25 ± 2 °C	6,5-7,2	7,14
Provodljivost destilirane vode, μ S / cm pri 25 ± 2 °C	max. 20	≤ 10



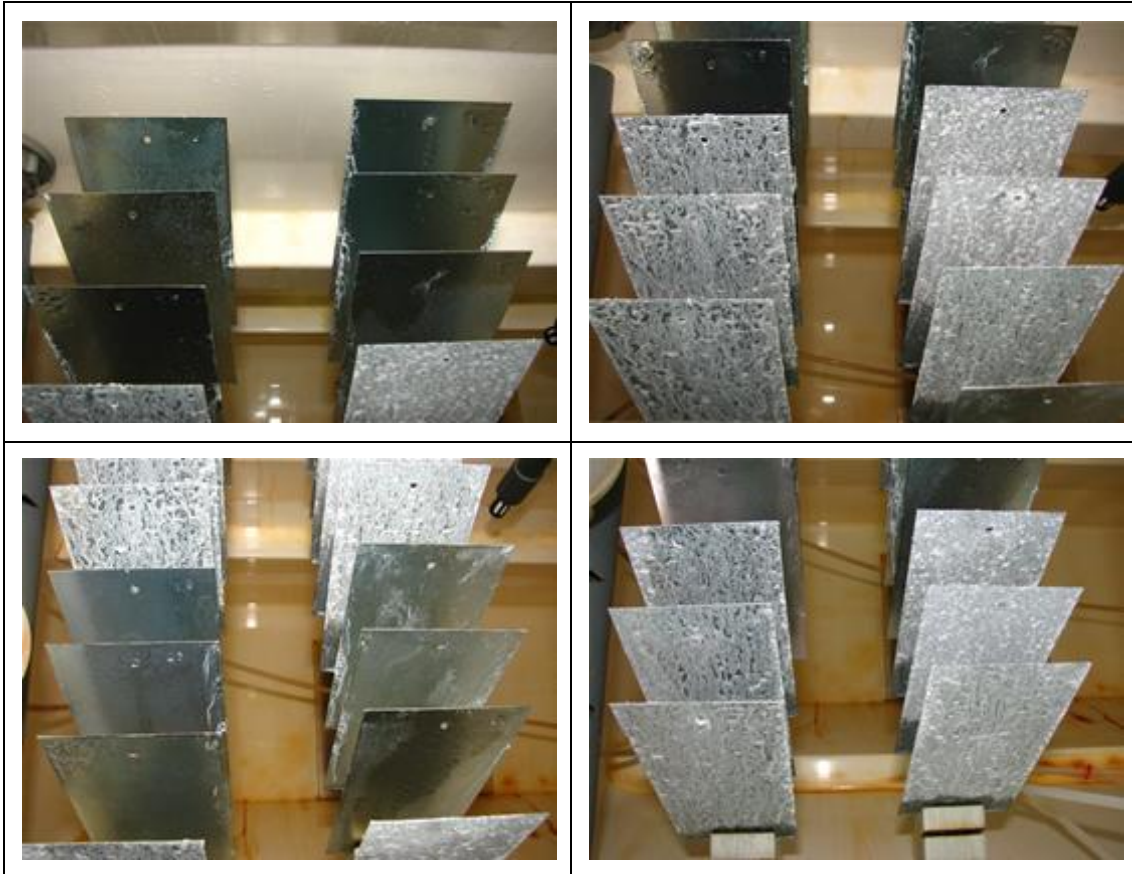
Smještaj uzoraka u slanoj komori

Slana komora tijekom rada

Slika 15. Slana komora u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

7.3.1. Stanje uzoraka nakon 24 sata ispitivanja u slanoj komori

Nakon 24 sata ispitivanja u slanoj komori već se može primjetiti osjetna razlika u zahvaćenosti površine uzoraka tzv. *bijelom hrđom* ($ZnCl_2$) između uzoraka na kojima je provedena pasivacija površine i onih na kojima to nije učinjeno, što se vidi na slici 16. Nepasivirane površine uzoraka već su gotovo u potpunosti prekrivene slojem bijele hrđe dok se na pasiviranim površinama ona može primjetiti tek u tragovima.



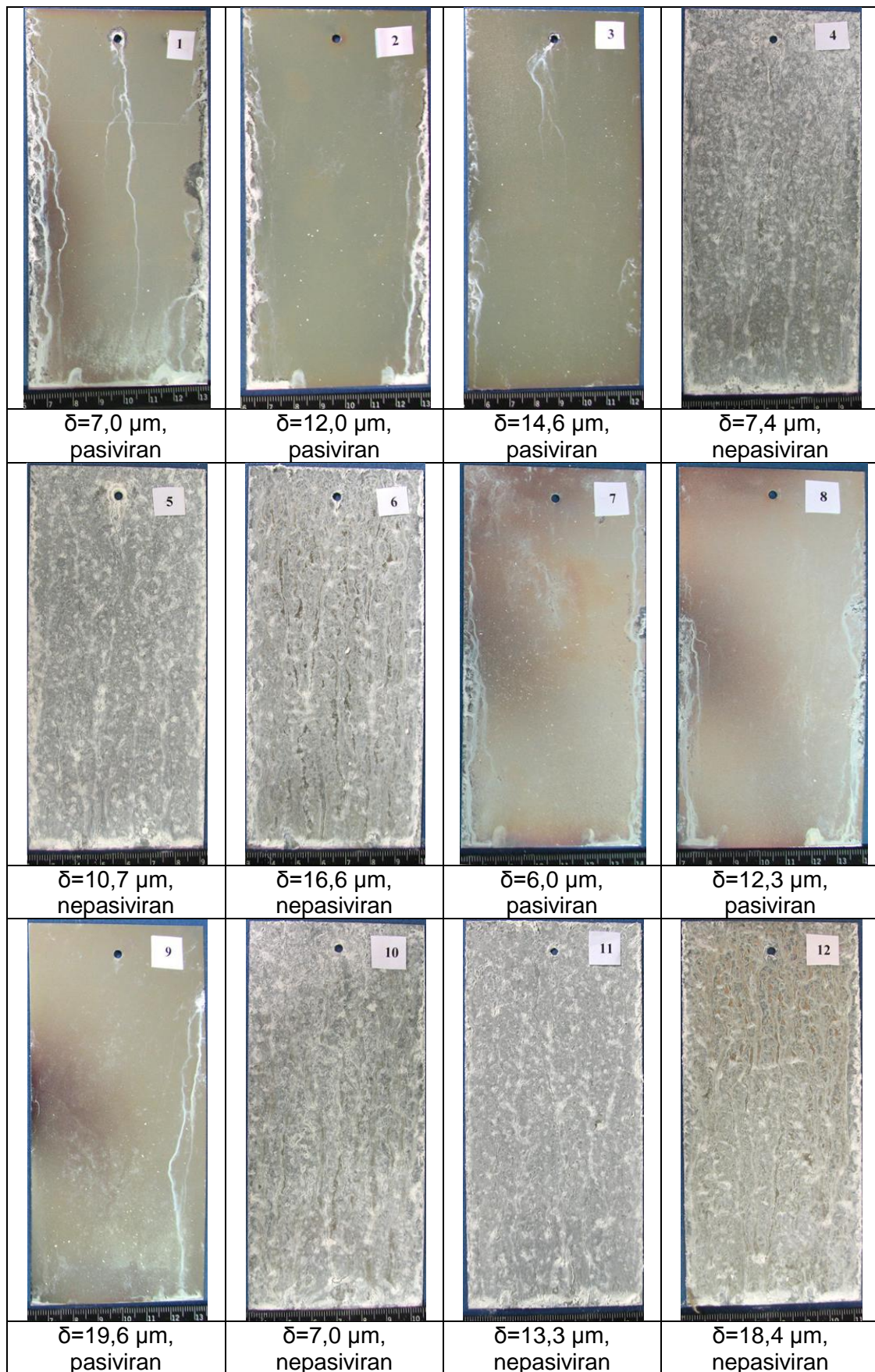
Slika 16. Izgled uzoraka nakon 24 sata ispitivanja u slanoj komori

7.3.2. Stanje uzoraka nakon 72 sata ispitivanja u slanoj komori

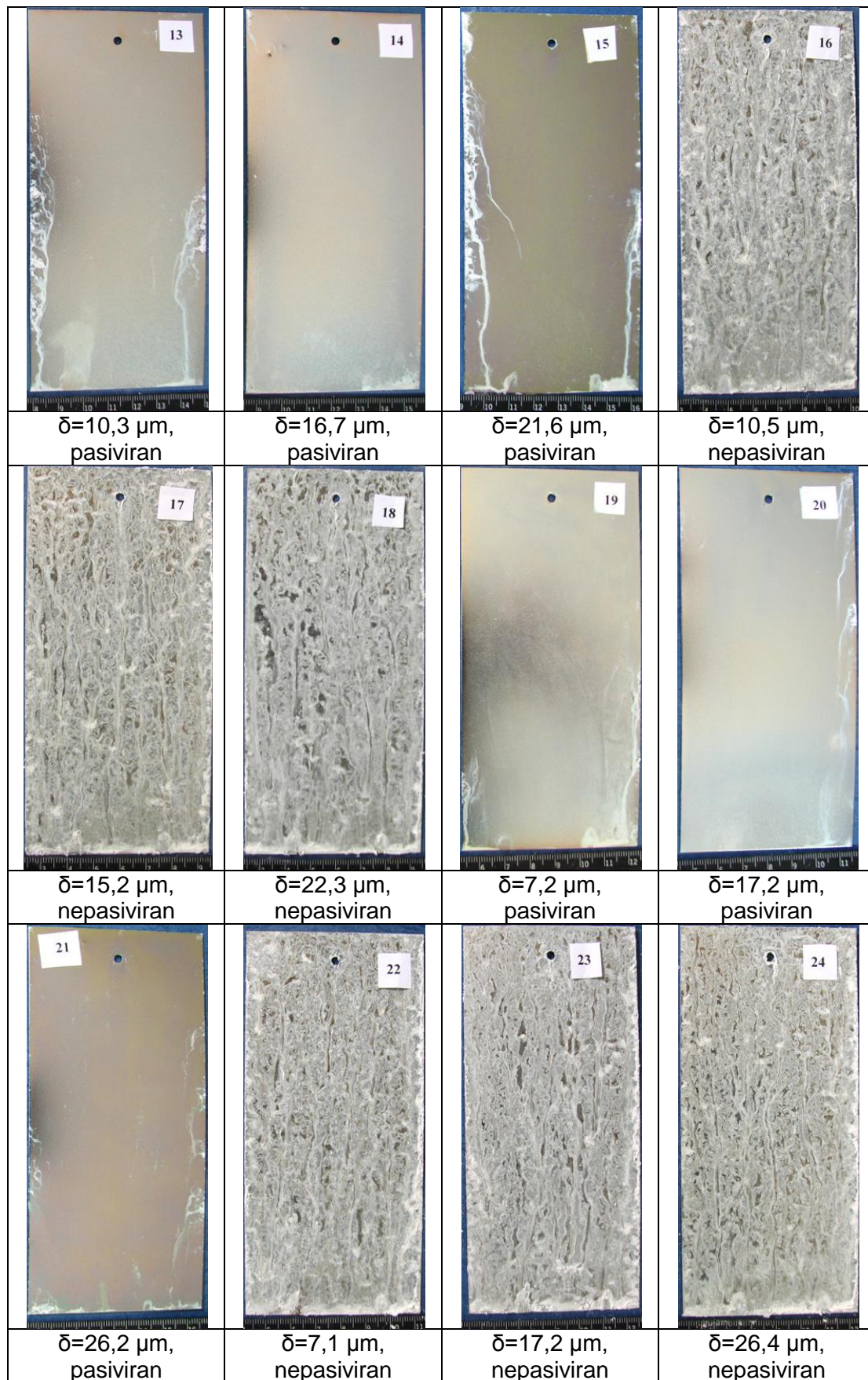
Vizualnim pregledom po završetku ispitivanja moguće je ispitne uzorke razvrstati u tri skupine prema korozivnoj postojanosti:

- skupina 1: uzorci kod kojih postoje tragovi korozivnih oštećenja što se prema normi DIN 50021 klasificira kao stupanj korozije 1. U ovu skupinu mogu se svrstati uzorci 1, 2, 7, 8, 13, 14, 19
- skupina 2: uzorci kod kojih su nastala srednje jaka korozivna oštećenja koja se prema normi DIN 50021 klasificira kao stupanj korozije 3. U ovu skupinu ne mogu se svrstati nijedan uzorak.
- skupina 3: uzorci s vrlo jakim korozivnim oštećenjima koja se prema normi DIN 50021 klasificiraju kao stupanj korozije 5. U ovu skupinu mogu se svrstati uzorci 4, 5, 6, 10, 11, 12, 16, 17, 18, 22, 23, 24
- u skupinu uzoraka bez korozivnih oštećenja mogu se svrstati 3, 9, 15, 20, 21.

Prikaz uzoraka nakon ispitivanja u slanoj komori dan je na slikama 17 i 18.



Slika 17. Uzorci 1 – 12 poslije ispitivanja u slanoj komori



Slika 18. Uzorci 13 – 24 poslije ispitivanja u slanoj komori

7.4. Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori

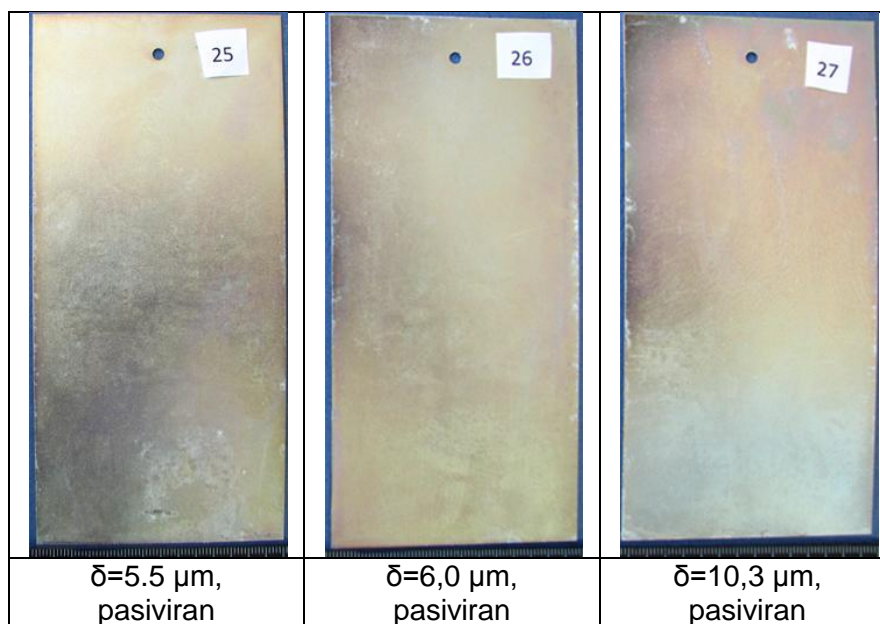
Ispitivanjem u vlažnoj komori simuliraju se uvjeti toplog zraka zasićenog vlagom uz prisutnost kondenzirane vode. Ispitivanje je provedeno sukladno normi DIN EN ISO 6270-2.

Materijal unutarnjih stjenki komore mora biti otporan prema koroziji i ne smije utjecati na ispitivane uzorke. Prostor za ispitivanje temperira se zagrijavanjem vode u podnoj tavi. Uzorci koji se ispituju moraju biti takvi da međusobno ne djeluju jedan na drugoga. Trebaju biti postavljeni tako da se ne dodiruju i da kondenzirana voda sa stjenki komore ne kaplje po uzorcima. Za vrijeme ispitivanja održava se temperatura od 40 ± 2 °C, a time i postupak kondenziranja.

Tablica 7.3. Uvjeti ispitivanja u vlažnoj komori

Klima ispitivanja	Temperatura zraka	Relativna vlažnost zraka	Trajanje ispitivanja
Konstantna klima s kondenziranom vodom	40 ± 2 °C	100	120

Na slici 19 prikazani su uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori.



Slika 19. Uzorci 25– 27 poslije ispitivanja u vlažnoj komori

Nakon provedenog ispitivanja u vlažnoj komori na nijednome od ispitivanih uzoraka nisu primjećene promjene na površini.

7.5. Opažanja nakon obavljanja eksperimentalnog dijela rada

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je elektrokemijsko pocinčavanje uzoraka od ugljičnog čelika prevlakama različitih debljina te korozijsko ispitivanje u uvjetima slane i vlažne komore. Nakon elektrokemijskog nanošenja cinkove prevlake dobivena je ovisnost debljine prevlake o gustoći struje i trajanju obrade. Većom gustoćom struje dobivaju se prevlake veće debljine. Isto tako veće debljine prevlake dobivaju se i duljim vremenom obrade. Kod mjerenja je primjećeno da je debljina prevlake na rubu uzorka veća, što je posljedica nejednolike raspodjele gustoće struje.

Također se može primjetiti da pasivacija osigurava bolji estetski dojam površine koja ovisno o primjenjenoj kemikaliji može biti raznih nijansi. U ovom slučaju dobivene su površine blago plavkaste boje. Na nepasiviranim površinama vide se tragovi u boji kemikalije u kojoj se vršilo pocinčavanje, a koji se ne mogu ukloniti ispiranjem u vodi.

Glede zaštite od korozije u uvjetima slane atmosfere, zaštita galvanskim pocinčavanjem pokazuje vrlo dobre rezultate, a posebno se to odnosi na prevlake koje su dodatno pasivirane. Izlaganjem slanoj magli dolazi do stvaranja spoja cinkovog klorida $ZnCl_2$ i oštećenja prevlake. Uzorci koji su bili pasivirani pokazuju tek manju pojavu cinkovog klorida i znatno bolju korozijsku postojanost u odnosu na nepasivirane uzorke.

Ispitivanja u vlažnoj komori pokazala su da cinkova prevlaka izvrsno štiti osnovni metal u vlažnim uvjetima.

8. ZAKLJUČAK

Zaštita od korozije prevlakama je najzastupljenija metoda zaštite različitih strojarskih konstrukcija. Svojstva prevlaka konstrukcijskih metala često određuju njihovu vrijednost jer utječu na trajnost konstrukcija u eksploataciji, a time i na intervale održavanja te ekonomičnost primjene.

Metalne prevlake nanose se na površinu drugog metala ne samo zbog zaštite od korozije već i u svrhu poboljšanja tvrdoće, električne vodljivosti, dekorativnosti i sl.

Veliku primjenu za zaštitu čelika od atmosferske korozije ima prevlaka cinka. Cink posjeduje otpornost na djelovanje korozivne atmosfere te slatke i morske vode, a zbog svog negativnog elektrodnog potencijala dodatno još galvanski štiti čelik.

U eksperimentalnom radu ovisno o parametrima galvanskog pocinčavanja dobivene su različite debljine prevlake cinka. Za minimalne vrijednosti parametara obrade (vrijeme: 15 minuta; gustoća struje: $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) dobivena debljina prevlake iznosi $7 \text{ }\mu\text{m}$, dok je za maksimalne vrijednosti (vrijeme obrade: 45 minuta; gustoća struje $2,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) debljina prevlake $26,4 \text{ }\mu\text{m}$.

Nakon galvanskog pocinčavanja provedena su korozijska ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori. Kod ispitivanja u slanoj komori uzorci veće debljine pokazuju bolju postojanost na djelovanje slane atmosfere. Ocjenom ispitanih uzoraka da se zaključiti da na korozijsku otpornost posebno utječe pasivacija prevlake. Ispitani uzorci koji su bili pasivirani oznake 3, 9, 15, 20 i 21 nemaju korozijskih oštećenja.

Ispitivanjem u vlažnoj komori potvrđena su svojstva otpornosti cinkove prevlake na vlažnu atmosferu.

9. LITERATURA

- [1] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990
- [2] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II, Školska knjiga, Zagreb, 1992
- [3] J.R. Davis : ASM HANDBOOK, Volume 13 Corrosion
- [4] www.roymetalfinishing.com
- [5] <http://en.wikipedia.org>
- [6] www.corrosion-doctors.org
- [7] www.corrosioncost.com
- [8] J. Radošević, Procesi galvanotehnike
- [9] Prof. dr. sc. Mirko Gojić, Površinska obradba materijala
- [10] Vruće pocinčavanje, cinčaona Helena, Preporuka za pravilno konstruiranje i dizajniranje proizvoda
- [11] C. G. Munger, L. D. Vincent, Corrosion prevention by protective coatings
- [12] Vladimir Grbec, Utjecaj temperature vode na brzu koroziju cinka