

Kemijsko nanošenje nikla na metalnu podlogu

Pavljak, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2025

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:235:915259>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Pavljak

Zagreb, 2025. godina

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Ivan Pavljak

Zagreb, 2025. godina

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj sestri i obitelji, prijateljici Matei, prijateljima te kolegama s faksa, tvrtki ZGR Kovačić i gospođi Ireni Kirin te svojoj mentorici prof. Vesni Alar na strpljenju i usmjeravanju prilikom pisanja rada.

Ivan Pavljak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
 Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
 proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
 materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 25 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 25 –	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivan Pavljak** JMBAG: **0035230660**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Kemijsko nanošenje nikla na metalnu podlogu**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Electroless nickel plating**

Opis zadatka:

Niklanje je jedan od najčešćih procesa elektrotaloženja i uglavnom se koristi kao dio višeslojnog sustava dizajniranog za povećanje otpornosti na koroziju i trošenje. Također, niklena prevlaka na površini metala predstavlja i difuzijsku barijeru. Prevlaka Ni je elektropozitivnija u odnosu na ugljični čelik i kao takva površinu čelika štiti samo dok je kompaktna i homogena. Na površinu ugljičnog čelika nanosi se iz Wattsove kupke koja se sastoji od Ni-sulfata, klorida i borne kiseline.

U radu je potrebno opisati tehnološki postupak niklanja ugljičnog čelika u kemijskom pogonu.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2024.

Datum predaje rada:

1. rok: 20. i 21. 2. 2025.
 2. rok: 10. i 11. 7. 2025.
 3. rok: 18. i 19. 9. 2025.

Predvideni datumi obrane:

1. rok: 24. 2. – 28. 2. 2025.
 2. rok: 15. 7. – 18. 7. 2025.
 3. rok: 22. 9. – 26. 9. 2025.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Damir Godec

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE	IV
POPIS OZNAKA I KRATICA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. ANORGANSKE PREVLAKE.....	4
2.1. Nemetalne prevlake	4
2.2. Metalne prevlake	7
3. POSTUPCI NANOŠENJA NIKLA	12
3.1. Galvansko (elektrokemijsko) niklanje	13
3.2. Kemijsko nanošenje nikla	14
4. EKSPERIMENTALNI DIO	17
4.1. Tehnološki proces kemijskog niklanja u ZGR Kovačiću	19
4.2. Pravilno pozicioniranje proizvoda na ramu	20
4.3. Priprema površine	21
4.3.1. Ultrazvučno odmašćivanje.....	23
4.3.2. Elektrolitičko odmašćivanje.....	24
4.3.3. Ispiranje u demineraliziranoj vodi i dekapiranje u klorovodičnoj kiselini	24
4.3.4. Autokatalitički proces kemijskog niklanja u slabo kiselom elektrolitu	25
4.3.5. Ispiranje i sušenje.....	26
5. ISPITIVANJE DEBLJINE NANESENE PREVLAKE NIKLA.....	28
5.1. Analiza rezultata.....	31
6. POSTUPAK OBRADE ISPIRNIH VODA U ZGR KOVAČIĆU.....	33
6.1. Kaskadno protusmjerno ispiranje.....	34
7. DISKUSIJA	36
8. ZAKLJUČAK.....	37
LITERATURA.....	38
PRILOZI.....	40

POPIS SLIKA

Slika 1. Klasifikacija korozije [2]	1
Slika 2. Prikaz metoda zaštite od korozije [3].....	3
Slika 3. Podjela prevlaka [4]	3
Slika 4. Brunirani dijelovi pištolja [6].....	5
Slika 5. Shematski prikaz postupka eloksiranja (anodizacije) [7]	5
Slika 6. Predmet podvrgnut postupku eloksiranja [7]	6
Slika 7. Dekorativno kromiranje [6]	10
Slika 8. Vruće pocinčavanje metala [10]	11
Slika 9. Predmeti prevučeni prevlakom nikla [10].....	11
Slika 10. Galvansko i kemijsko nanošenje prevlake nikla [11]	12
Slika 11. Shematski prikaz galvanskog niklanja [12]	14
Slika 12. Shematski prikaz kemijskog niklanja [11].....	15
Slika 13. Crtež br. 706938216 koji prikazuje predmet koji je vođen kroz postupak kemijskog niklanja [10]	18
Slika 14. Pravilno pozicioniranje predmeta na ramu [14].....	21
Slika 15. a) i b) Predmeti koji se koriste za zaštitu provrta i upusta [14]	22
Slika 16. Izgled etalona prije kemijskog niklanja [14].....	22
Slika 17. Mjerenje debljine etalona [14]	23
Slika 18. Kada za ultrazvučno odmašćivanje [14]	24
Slika 19. a) Kada s demineraliziranom vodom (lijevo) te b) kada s klorovodičnom kiselinom (HCl) (desno) [14]	25
Slika 20. a) predmet prije uranjanja u kupku nikla i b) predmet nakon provedenog kemijskog niklanja [14]	26
Slika 21. a) Radna ploča uređaja u kojem se provodi sušenje i b) prostor u kojem se provodi sušenje predmeta [14].....	27
Slika 22. a) poniklani predmet nakon sušenja i b) poniklani predmeta nakon zaštite u ulju [14]	27
Slika 23. a) umjeravanje etalona prije kemijskog niklanja i b) umjeravanje debljine nikla na etalonu [14].....	28
Slika 24. X-ray uređaj za mjerenje debljine prevlake	29
Slika 25. Softverski prikaz rada X-Strata 920 uređaja [21]	30
Slika 26. Etaloni korišteni za kalibraciju [9].....	30
Slika 27. Predmeti korišteni za ispitivanje debljine nanese prevlake [14]	31
Slika 28. Shema recikliranja nikla i ispirnih voda u tvrtki ZGR Kovačić [10].....	34
Slika 29. Lewatit kolona za ionsku izmjenu [10].....	35

POPIS TABLICA

Tablica 1. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka [3]	6
Tablica 2. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva metalnih prevlaka (1)	8
Tablica 5. Rezultati mjerenja debljine prevlake	32

POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE

BROJ CRTEŽA 706938216

POPIS OZNAKA I KRATICA

Oznaka	Jedinica	Opis
d	μm	debljina prevlake
ZGR		zanatsko-galvanizacijska radnja
X-ray		X-zraka
XStrata920		uređaj na kojem je provedeno ispitivanje debljine prevlake
ROI		područje interesa
FP		temljni parametri
DIN 50966		norma prema kojoj se odvija proces kemijskog niklanja
Re-NIV		recikliranje nikla i ispirnih voda
IONNET		modul za elektro taloženje nikla
PP		polipropilen

SAŽETAK

U teoretskom dijelu rada opisan je proces korozije te su navedeni načini zaštite od korozije. Najčešće se za zaštitu od korozije koriste prevlake koje mogu biti organske i anorganske. Prikazana je i opisana njihova primjena u industriji. Eksperimentalni dio rada praćen je u proizvodnom pogonu tvrtke ZGR Kovačić u Križevcima na proizvodnoj liniji za kemijsko niklanje. Na kraju je provedena vizualna kontrola nanosene debljine prevlake te je provedeno ispitivanje debljine prevlake na X-ray uređaju. Nanesena debljina prevlaka nikla zadovoljava zahtjeve naručitelja.

Ključne riječi: korozija, kemijsko nanošenje, prevlaka nikla

SUMMARY

In the theoretical part of the paper, the process of corrosion is described and the methods of corrosion protection are listed. Coatings, which can be organic or inorganic, are most often used to protect against corrosion. Their application in industry is presented and described. The experimental part of the work was monitored in the production facility of ZGR Kovačić in Križevci on the production line for chemical nickel plating. At the end, a visual control of the applied thickness of the coating was carried out, and an examination of the thickness of the coating was carried out on an X-ray device. The applied thickness of the nickel coating meets the requirements of the client.

Key words: corrosion, electroless plating, nickel coating

1. UVOD

Željezo je imalo veliku ulogu u napretku civilizacije, ali je sa sobom nosilo i neke neželjene pojave poput oštećivanja ili degradacije uslijed interakcije metala i okoline, odnosno uslijed djelovanja korozivskih procesa koji nastoje vratiti metalni materijal u prvobitno stanje, tj. ravnotežno stanje s prirodom. Korozija je prirodni fenomen koji se može definirati kao proces propadanja materijala, a u tehničkom smislu korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline. Kemijski proces između barem jedne komponente metala i barem jedne komponente okoline rezultira korozijom u neelektrolitima ili kemijskom korozijom. Posljedica kemijske korozije su spojevi, najčešće oksidi ili sulfidi. Ovaj oblik korozije karakterističan je za vruće plinove (dimni plinovi) i tekućine (maziva, goriva) koje ne provode električnu struju [1].

Korozivski procesi mogu se podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i s obzirom na pojavni oblik korozije, kao što je prikazano na slici 1 [2].



Slika 1. Klasifikacija korozije [2]

U praksi se najčešće pojavljuje elektrokemijska korozija ili korozija u elektrolitima kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. Elektrokemijska korozija odvija se

reakcijama oksidacije-ionizacije metala i redukcije-primanja elektrona. Primarni produkt je slobodni metalni kation, dok se istovremeno odvija proces redukcije i nastaje vodik ili OH^- ion. Elektrokemijska korozija nastaje u vodi, vodenim otopinama kiselina, lužina, soli u tlu.

Korozija uzrokuje drastične gospodarske gubitke, koji nisu samo direktni (zamjena uništenih dijelova), već u pravilu ima za posljedicu višestruko veće indirektno troškove (zastoji, onečišćenje proizvoda, propuštanje medija koji se skladišti), a ponekad može rezultirati trajnim zagađenjem okoliša.

Sprečavanje odnosno usporavanje korozije zasniva se na dva osnovna načela:

- 1) smanjenje ili poništenje pokretne sile
- 2) povećanje otpora pokretnoj sili.

Ova dva teorijska načela mogu se konkretno provesti na tri načina:

- promjena unutarnjih čimbenika oštećivanja (npr. odabirati materijal koji ima određene legirne elemente kao npr. Mo koji povećava korozijsku otpornost nehrđajućih čelika)
- promjena vanjskih čimbenika oštećivanja (npr. smanjiti koncentraciju kisika, dodavanjem inhibitora, smanjiti tlak, temperaturu, naprezanja, sl.)
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija (film, prevlaka, obloga) [3].

Za razliku od drugih prirodnih pojava, koroziju uz pomoć provjerenih metoda zaštite možemo usporiti i učinkovito spriječiti što doprinosi sigurnosti gospodarstva i okoliša. Istraživanja su pokazala da se dio troškova uzrokovanih korozijom može izbjeći primjenom valjane tehnologije/metode zaštite od korozije, a neke od njih su:

- zaštita od korozije nanošenjem prevlaka
- primjena korozijskih postojanih materijala
- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- električne metode zaštite
- zaštita promjenom okolnosti (npr. inhibitorima korozije) [3].

Navedene metode vrlo se često međusobno kombiniraju radi učinkovitije zaštite. Na slici 2 prikazane su metode zaštite od korozije [3].

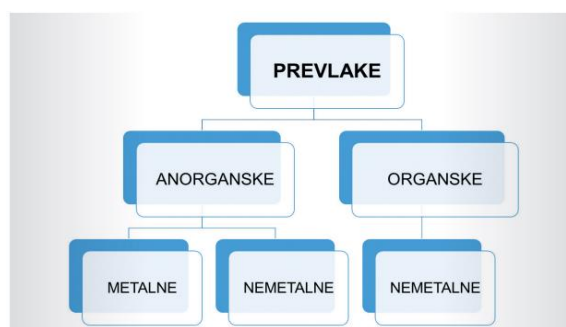


Slika 2. Prikaz metoda zaštite od korozije [3]

Zaštitne prevlake zasigurno su jedan od najčešće korištenih proizvoda za zaštitu od korozije. Primjenjuju se gotovo svugdje, od atmosferskih izlaganja do postrojenja kemijske industrije s ciljem dugotrajne zaštite različitih konstrukcija u korozivno agresivnoj okolini. Važnost uporabe zaštitne prevlake potvrđuje činjenica da one čine mali udio u ukupnom volumenu cijele konstrukcije, čuvaju njezin integritet i osiguravaju mogućnost neometane eksploatacije [3].

Primarna funkcija svih prevlaka je zaštita od korozije, dok sekundarna može biti zaštita od mehaničkog trošenja, postizanje dekorativnog efekta (estetskog dojma), popravak loših proizvoda ili postizanje određenih fizikalnih svojstava površine.

Zaštitne prevlake po porijeklu se mogu podijeliti u dvije grupe kao što je prikazano na slici 3 [4].



Slika 3. Podjela prevlaka [4]

2. ANORGANSKE PREVLAKE

Anorganske prevlake odnose se na slojeve materijala koji se koriste za prekrivanje ili zaštitu različitih površina, a sastavljeni su od anorganskih materijala. Anorganski materijali su materijali koji ne sadrže ugljik (C), a među poznatijima su minerali i metali. Ove prevlake obično se koriste u industriji zbog svojih dobrih svojstava od kojih se izdvajaju:

- Otpornost na visoke temperature
- Korozijska otpornost
- Električna i magnetska svojstva
- Visoka tvrdoća
- Poboljšavanje estetike predmeta

Anorganske prevlake dijele se na metalne i nemetalne.

2.1. Nemetalne prevlake

Nemetalne anorganske prevlake je moguće nanijeti na sljedeće načine:

- 1) fizikalnim postupcima – prevlake se nanose emajliranjem (prah mljevenog stakla koji se taljenjem veže za metal) te prskanjem na površinu metala,
- 2) kemijskim postupcima – osnovni metal obično sudjeluje u stvaranju prevlake, čime se osigurava dobro prianjanje.

Danas se vrlo često koristi jedna vrsta nemetalnih prevlaka, a to su konverzijske prevlake. Konverzijske prevlake nastaju na površini metala uslijed kemijskih ili elektrokemijskih reakcija. Najčešće su to: fosfatne ili oksidne prevlake [5].

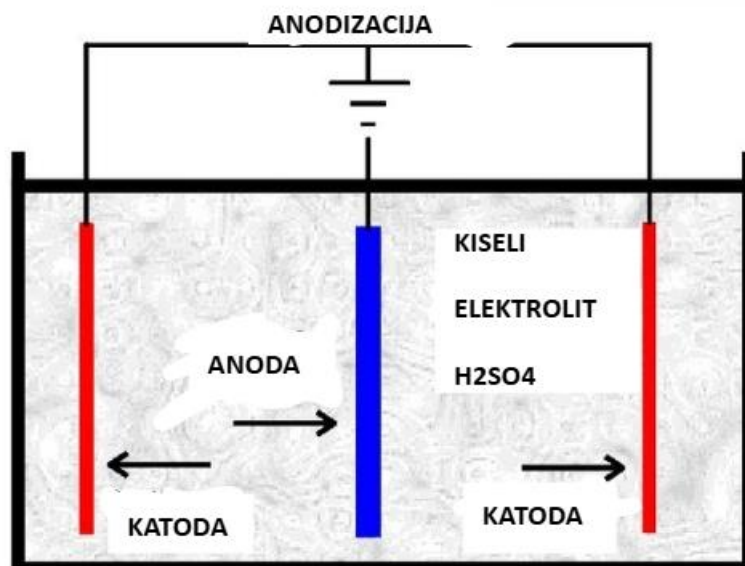
U otopini koja sadrži metalne fosfate i fosfornu kiselinu (H_3PO_4), metal korodira stvarajući netopljive fosfate, kao i korozijske produkte koji čvrsto prijanjaju uz metal i tako ga štite od korozije (npr. bruniranje koje se vrlo često koristi za zaštitu oružja).

Bruniranje je postupak pomoću kojeg se kemijskim putem stvara tanka crna prevlaka na površini metala. Obrada se najčešće provodi u vrućim lužnatim otopinama (NaOH) i u otopinama soli (nitriti i nitrati). Bruniranje se može provoditi i u kiselim otopinama (npr. klorida), ali takav postupak se rijetko primjenjuje. Na slici 4 dan je prikaz bruniranih dijelova pištolja [6].



Slika 4. Brunirani dijelovi pištolja [6]

Oksidne prevlake na metalima mogu nastati kontroliranom oksidacijom, uranjanjem u odgovarajuće otopine, npr. lužine te elektrokemijski - anodnom oksidacijom npr. aluminijski (Al), kao što je prikazano na slici 5 [7]. Prilikom nastajanja oksidnih prevlaka metal se prevodi iz aktivnog u pasivno stanje. Metali posjeduju povećanu kemijsku otpornost sve dok konverzijske prevlake održavaju metal u pasivnom stanju, tj. dok je manja površina metala u kontaktu s elektrolitom. Kao primjer nanošenja oksidne prevlake može poslužiti proces anodizacije, na slici 5 prikazan je aluminijski predmet koji je anodiziran [7].



Slika 5. Shematski prikaz postupka eloksiranja (anodizacije) [7]



Slika 6. Predmet podvrgnut postupku eloksiranja [7]

U tablici 1. navedeni su postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka [3].

Tablica 1. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka [3]

postupak	prevlake / podloge	metoda prevlačenja	značajke postupka i svojstva prevlaka
emajliranje	borosilikatno staklo na niskougljični čelik	obično dvoslojno; mokro: uranjanje u vodenoglinenu kašu, prelijevanje i prskanje; sušenje, pečenje; suho: puder na vrući sivi lijev (za pokrovni sloj)	skupi uređaji; lijepe, glatke, tvrde, ali krhke prevlake; korozijski otporne (osim u HF); na čeliku i Al do 0.2 mm; na sivom lijevu do 2 mm; za procesnu opremu deblje (višeslojno)
bruniranje	Fe-oksidi na ugljične čelike	izlaganje vrućoj lužini s oksidansima, vrućem zraku, oksidativnim talinama itd.	crna ili tamnosmeđa prevlaka, najčešće debela do 2 μm , porozna, upija svjetlo; bolje štiti impregnirana strojnim uljem; prikladno za optičke uređaje i vojnu opremu
anodizacija (eloksiranje)	Al_2O_3 na Al i Al-legure	anodna oksidacija pri elektrolizi u kiselim otopinama; naknadno začepijavanje pora	skupa oprema; mogućnost regulacije debljine sloja (10-25 μm); prevlaka tvrda, krhka i ravnomjerna; moguće dekorativno bojenje vodenim otopinama
fosfatiranje	netopljivi metalni fosfati na ugljični čelik, Zn i Al	uranjanjem ili prskanjem pomoću fosfatno-kisele otopine topljivih Zn-, Mn- i Fe-fosfata pretvorbom u netopljive	nestabilne otopine; sive prevlake; lako fosfatiranje (<1 μm) izvrsna priprema za ličenje; teško fosfatiranje (>3 μm) uz maziva protiv korozije i abrazije; prevlake čvrsto prianjaju
kromatiranje	kromati Zn, Cd, Cr i Mg na prevlakama Zn i Cd te na Mg-legurama	uranjanje u kiselu otopinu kromata; za Mg-legure i elektrolizom (anodno)	na Zn i Cd bezbojni, žuti i zeleni filmovi (0.1-1 μm); na Mg-legurama kemijski do 5 μm , anodno do 20 μm ; štiti od atmosfere korozije
patiniranje	smjese hidroksida teških metala s karbonatima, sulfatima itd., metalni sulfidi na Cu, Cu-legurama, Ag itd.	obrada uranjanjem ili trljanjem različitim vodenim otopinama	dekorativno - zaštitni učinak; zeleni, smeđi i sivi slojevi

2.2. Metalne prevlake

Metalne prevlake se nanose u svrhu postizanja otpornosti prema koroziji, ali i zbog promjene određenih fizikalno-mehaničkih svojstava površine kao što je tvrdoća, električna vodljivost, dekorativnost, stvaranja otpornosti na trošenje, stvaranja otpornosti na električnu vodljivost, promjenu čvrstoće, tvrdoće i dr. Metalne prevlake mogu biti katodne i anodne. Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se želi zaštititi (npr. prevlaka zlata, srebra, nikla, olova i kroma na ugljičnom i niskolegiranom čeliku). Anodne prevlake, za razliku od katodnih, imaju negativniji elektrodni potencijal od metala koji se želi zaštititi, a primjer su prevlake cinka i kadmija na ugljičnom čeliku.

Metode nanošenja metalnih prevlaka koje imaju tehničko značenje jesu, a prikazane su u tablici 2 [3]:

- vruće uranjanje
- difuzijska metalizacija
- metalizacija prskanjem
- fizikalne i kemijske metalizacije iz parne faze (PVD, CVD)
- metoda oblaganja (platiranje)
- galvanotehnika (galvanizacija)
- ionska izmjena
- katalitička redukcija.

Metalne prevlake na površinu se nanose putem fizikalnih i kemijskih postupaka platiranja ili metalizacije. Odabir postupka ovisi o tome da li je riječ samo o fizikalnim promjenama tijekom prevlačenja ili kemijske reakcije uzrokuju prevlake.

Za zaštitu konstrukcija danas se najčešće koriste ovi postupci prevlačenja:

- galvanizacija
- vruće uranjanje
- prskanje metala.

U tablici 2. navedeni su postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka [3].

Tablica 2. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva metalnih prevlaka (1)

postupak	prevlake / podloge	metoda prevlačenja	značajke postupka i svojstva prevlaka
vruće uranjanje	Zn, ZnAl-legure, Sn, SnPb-legure, Pb-legure, Al i Al-legure na ugljične čelike, sivi lijev, Cu i Cu-legure	uranjanje obradaka u talinu koja kvasi podlogu i tvori s njom supstitucijske legure i/ili intermetalne spojeve	vrio brz postupak, prikladan za kontinuirani rad; samo za nanošenje lako taljivih metala; slabo iskorištenje metala prevlake; teškoće pri regulaciji debljine sloja na profiliranim proizvodima; čvrsto prianjanje na podlogu zbog međusloja legure ili spoja
vruće prskanje (štrcanje) ili šopiranje	gotovo svi metali i legure na gotovo sve metalne i nemetalne podloge	prskanje metalne taline plinskim, elektrolučnim, plazmenim ili drugim pištoljem	univerzalni postupak glede materijala prevlake i podloge; mogućnost prevlačenja mnogim nemetalima; prikladno za velike proizvode, čak i na terenu; mogući su debeli slojevi i gruba regulacija debljine; tanke prevlake porozne, površina hrapava; veliki gubici pri prevlačenju duguljastih predmeta
platiranje plastičnom deformacijom	nehrđajući čelici, Al, Zn, Pb, Cu, Ag, Au, Ni i Ti na ugljični čelik, Al i Cu (bimetali)	zajedničko valjanje, provlačenje ili prešanje dvaju ili više metala; eksplozijsko platiranje; platiranje prahom	nemogućnost nanošenja tankih slojeva; prikladno za debele prevlake; skupi uređaji; teškoće pri spajanju i pri preradi otpadaka
nataljivanje i navarivanje	nataljuju se lako taljivi materijali na ugljični čelik, Cu i Cu-legure; navaruju se legirani čelici, monel i stelit na ugljični čelik i sivi lijev	nataljivanje prevlake bez taljenja podloge; navarivanje uz taljenje podloge	nataljivanje tanjih prevlaka bez strukturnih promjena u podlozi; navarivanje deblih, hrapavih prevlaka uz strukturne promjene u podlozi uz prevlaku
lemljenje i lijepljenje	nanose se folije Cu, Sn i Pb na metalne i nemetalne podloge	spajanje folija među -slojem mekog lema ili ljepliva s podlogom	skupi uređaji; samo za tanke savitljive podloge
difuzijska metalizacija	prevlake Zn (šerardizi - iriranje), Al i AlFe-legura (aliranje), Cr i CrFe-legura (inkromiranje), FeSi-legura, B i Fe ₂ B te V na čelicima i Fe-lijevovima	visokotemperaturno izlaganje prašku ili plinskoj smjesi uz difuzijsku tvorbu legura i spojeva s metalom podloge	spor postupak, prikladan za male obratke; izvrsno prianjanje; ograničen izbor prevlaka i podloga; debljina sloja raste s temperaturom i vremenom izlaganja; moguće strukturne promjene u podlozi
naparivanje	gotovo svi metali, legure te mnogi metalni spojevi (karbidi, nitridi) na metalnim i nemetalnim podlogama	fizikalno: skrućivanje para na obratku (PVD-postupak); kemijsko: taloženje prevlake reakcijom u plinskoj fazi (CVD-postupak)	obično se provodi u vakuumu, često uz električno pražnjenje; prikladno za male obratke; skupa oprema; širok izbor prevlaka i podloga
galvanotehnika (galvanostegija, galvanizacija, elektroplatiranje)	Zn, Ni, Cr, Cu, Sn, Cd, Ag, Au, mjed na ugljični čelik, Cu i Cu-legure; na nemetale nakon posebne pripreme	katodna redukcija pri elektrolizi vodenih otopina metalnih spojeva	skupa oprema; sporo nanošenje; lako se regulira prosječna debljina sloja, ali je neravnomjerna na profiliranim proizvodima; moguće dobiti sjajne prevlake; Al se izlučuje iz nevodene otopine
ionska zamjena (cementacija)	Cu, Sn, Ag, Au i Zn na neplemenitije metale (Cu i Sn na čelik, Sn, Ag i Au na Cu i Cu-legure, Zn na Al)	metal podloge ili neplemenitiji metal u kontaktu s njim (Al, Zn) ionizira dajući elektrone koji reduciraju ion metala u vodenoj otopini tvoreći prevlaku	jednostavna i jeftina oprema; brz postupak; tanki slojevi (do 2μm) ravnomjerne debljine; kupelji se brzo kvare; često slabo prianjanje i poroznost; ograničen izbor prevlaka i podloga
katalitička redukcija	NiP- i NiB-legure na ugljične čelike (kemijsko niklanje, niklanje bez struje); rjeđe Cu-legure na čelike	redukcija Ni ²⁺ iz vodene otopine tromim reducensom (hipofosfitom ili spojevima B i H) uz katalizu površinske podloge i prevlake	spor postupak; usko ograničen izbor prevlaka; vrlo ravnomjerna debljina sloja i mogućnost njezine regulacije; teško održavanje kupelji

Galvanizacija je jedan od najprimjenjivanih postupaka kada je riječ o nanošenju metalnih prevlaka na metalne i nemetalne predmete i definira se kao elektrolitički postupak nanošenja metalne prevlake na određeni predmet. Galvanizacija je ključni proces produženja radnog vijeka metala, gdje dolazi do stvaranja zaštitnog sloja na površini metala, što usporava daljnje oštećenje. Posebno u uvjetima gdje je metal izložen vlazi i drugim korozivnim čimbenicima.

Galvanizacijom se najčešće nanose slojevi kroma (Cr), cinka (Zn) i nikla (Ni).

Galvanizacija se može podijeliti na dvije vrste s obzirom na način na koji se prevlaka nanosi na osnovni materijal:

1) Vruće uranjanje

Vruće uranjanje (eng. *hot-dip galvanizing*) postupak je pri kojem se čelik ili željezo uranjaju se u rastaljeni bazen cinka (Zn) koji održava temperaturu od oko 460 °C. Rastaljena kupka započinje metaluršku vezu između cinka i osnovnog metala. Nakon što se metal izvuče iz kupke, reagira s atmosferom, a čisti se cink miješa s kisikom i stvara cinkov oksid. Cinkov oksid dalje reagira s ugljičnim dioksidom i stvara cinkov karbonat, koji čini konačni zaštitni sloj na materijalu. Kontrolni znak vruće pocinčanog materijala je prisutnost kristalnog uzorka na površini, koji se iskazuje sjajem predmeta [8].

2) Elektrogalvanizacija

Elektrogalvanizacija (eng. *electroplating*) proces je u kojem se cink nanosi elektrokemijskom metodom, pri čemu cink iz otopine prelazi na metalnu površinu pod utjecajem električne struje. Ovaj proces stvara tanji sloj cinka u odnosu na vruće uranjanje, ali je precizniji i može se koristiti za osjetljivije predmete ili sitne metalne dijelove.

Elektrogalvanizacija pogodna je za proizvode gdje je potrebna preciznost i manji sloj zaštite, poput manjih metalnih dijelova u automobilske industriji, elektronici i drugim proizvodima gdje nije potrebna velika debljina zaštite [8].

Neki od postupaka galvanizacije su: kromiranje, bakrenje, pocinčavanje, niklanje, kositrenje, kadmiranje i dr.

Kromiranje je postupak nanošenja tankog sloja kroma na površinu predmeta s ciljem zaštite od korozije i drugih štetnih utjecaja, postizanja boljih površinskih svojstava ili ono za što se danas uglavnom koristi, a to je u dekorativne svrhe. Procesu kromiranje prethodi proces niklanja. Na prevlaku sjajnog nikla taloži se tanki sloj kroma, svega par mikrona, koji predmetu daje prepoznatljivi plavi sjaj kroma. Primjer dekorativnog kromiranja prikazan je na slici 7 [6].



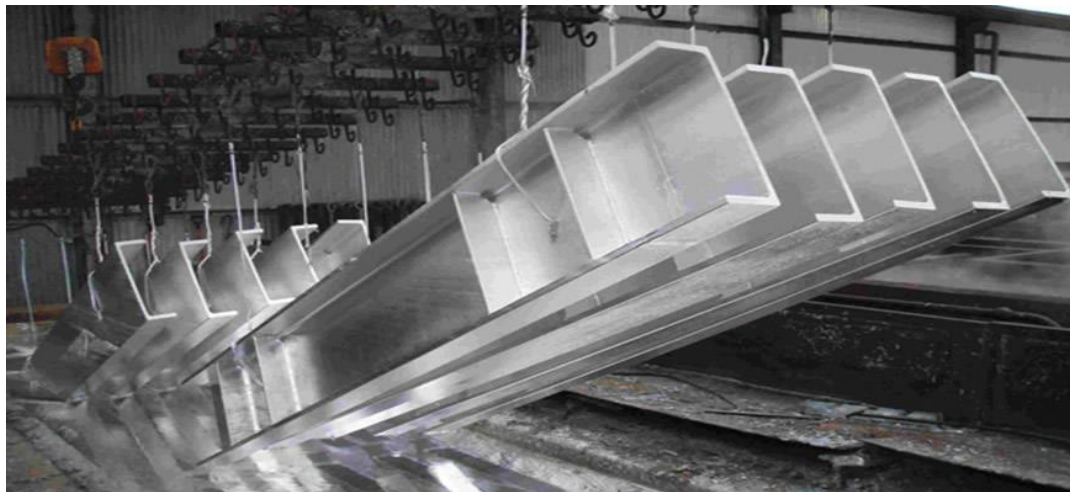
Slika 7. Dekorativno kromiranje [6]

Cinčanje je postupak nanošenja sloja cinka (Zn) na predmet. Premaz od cinka prvenstveno se koristi za zaštitu od korozije jer omogućuje produljenje životnog vijeka proizvoda, ali i za poboljšanje izgleda predmeta. Cinčani premaz ima izuzetnu otpornost na habanje i ogrebotine, što rezultira dugotrajnom zaštitom predmeta. Također cinčanje metala omogućuje zaštitu i na zavarenim spojevima, čime se sprječava korozija na tim osjetljivim područjima.

Cinčanje metala može se izvesti na nekoliko načina, i to: **Elektrolitičko cinčanje:** U ovom postupku, metalni se predmet uranja u elektrolit koji sadrži soli cinka. Pomoću električne struje, cink se elektrokemijski taloži na površini metala.

Vruće cinčanje: Korištenjem ove metode dolazi do uranjanja metala u rastopljenu cinkovu leguru. Nakon što se predmet izvadi iz rastopljene legure, cink se stvrdne na površini metala.

Pištolj za cinčanje: Ova metoda koristi pištolj za nanošenje raspršenog cinka na površinu metala. Cink se nanosi kao fini prašak koji se topi i veže na površinu metala toplinom. Ovaj postupak još se naziva šopiranje. Na slici 8 prikazani su predmeti podvrgnuti procesu vrućeg pocinčavanja [10].



Slika 8. Vruće pocinčavanje metala [10]

Niklanje je jedan od najčešćih procesa elektrotaloženja i uglavnom se koristi kao dio višeslojnog sustava dizajniranog za povećanje otpornosti na koroziju i trošenje. Prevlaka nikla (Ni) na površini metala predstavlja difuzijsku barijeru, tvrda je, ravnomjerna te neporozna, k tome prevlaka nikla elektropozitivnija je u odnosu na ugljični čelik i kao takva površinu čelika štiti samo dok je kompaktna i homogena.

Proces nanošenja prevlake nikla odvija se kemijskim ili elektrokemijskim putem. Slika 9 prikazuje predmete koji su presvučeni prevlakom nikla [10].



Slika 9. Predmeti prevučeni prevlakom nikla [10]

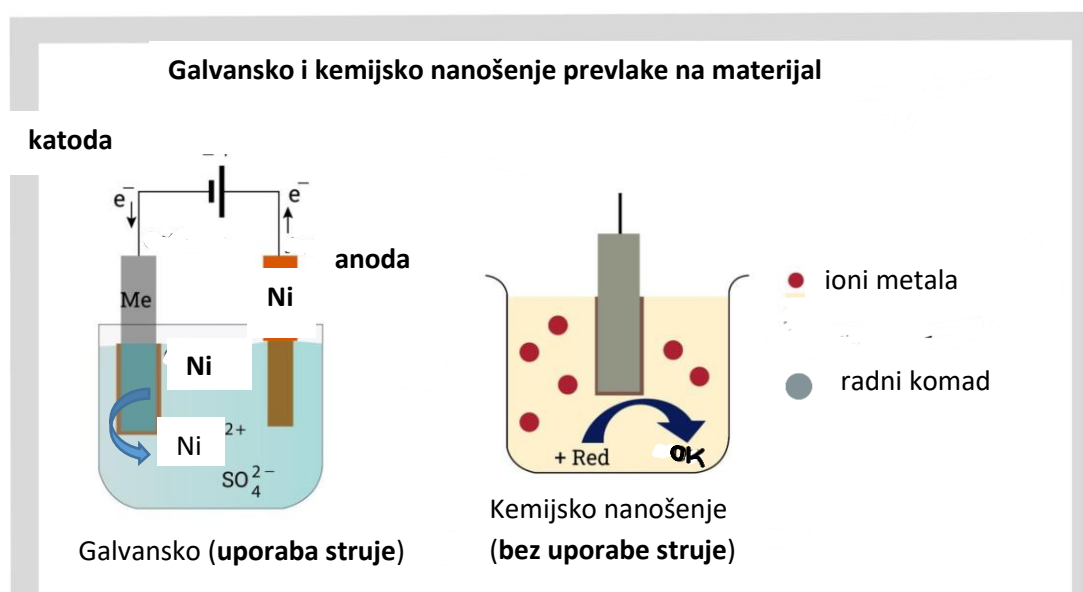
3. POSTUPCI NANOŠENJA NIKLA

Niklanje je jedan od najčešćih procesa elektrotaloženja i uglavnom se koristi kao dio višeslojnog sustava dizajniranog za povećanje otpornosti na koroziju i trošenje. Prevlaka nikla na površini metala predstavlja difuzijsku barijeru, također prevlaka nikla elektropozitivnija je u odnosu na ugljični čelik i kao takva površinu čelika štiti samo dok je kompaktna i homogena.

Postoje dvije vrste nanošenja prevale nikla (na materijal):

1. Klasično elektrokemijsko nanošenje prevlake nikla (galvansko niklanje)
2. Kemijsko nanošenje nikla

Osnovna razlika između klasičnog elektrolitskog nanošenja prevlake nikla i kemijskog nanošenja nikla je u tome da se kemijsko nanošenje provodi bez upotrebe struje, dakle bez upotrebe anoda, kao i u karakteristikama prevlake [10]. Na slici 10 prikazani su postupci galvanskog i kemijskog nanošenja nikla [11].

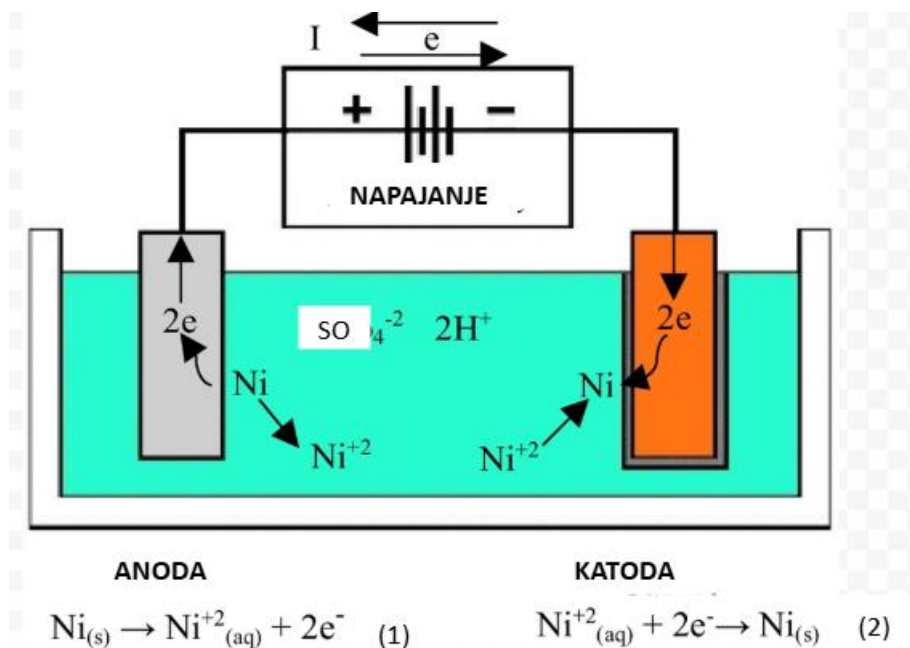


Slika 10. Galvansko i kemijsko nanošenje prevlake nikla [11]

3.1. Galvansko (elektrokemijsko) niklanje

Galvansko niklanje sastoji se od elektrolitičkog prevlačenja metalnih površina niklom. Pritom se za rad koriste anode nikla. Postupak se provodi u kadi s elektrolitom za niklanje predmeta (postoji varijanta bubnja ili ovjesa), a sastoji se od prolaza istosmjerne struje kroz dvije elektrode uronjene u vodljivu otopinu niklovih soli. Tok struje dovodi do otapanja niklove anode i prekrivanja katode (predmeta) niklom. Galvanske prevlake nikla imaju dobra mehanička svojstva i lijep izgled koji se odlikuje visokim sjajem.

Proces galvanskog niklanja u biti uključuje propuštanje električne struje između dvije elektrode uronjene u elektrolit. Pozitivno nabijena elektroda poznata je kao anoda dok je negativno nabijena elektroda katoda. Elektrolit sadrži električki nabijene čestice ili ione. Kada se primijeni električni potencijal ili napon između elektroda ti ioni migriraju prema elektrodi sa suprotnim nabojem – pozitivno nabijeni ioni na katodu i negativno nabijeni ioni na anodu. To rezultira prijenosom elektrona, odnosno protokom struje, između elektroda – čime se zatvara električni krug. Električna energija se napaja istosmjernom strujom izvora kao što je ispravljač. Općenito u galvanizaciji, anode se sastoje od metala na kojeg se nanosi prevlaka i još se nazivaju topive anode. Tijekom galvanizacije, pozitivno nabijeni metalni ioni prazne se na katodi i dolazi do taloženja metala na površinu. Komponenta koja se oblaže stoga dobiva prevlaku od metala. Za niklanje, elektrolit sadrži topive soli nikla zajedno s ostalim konstituentima. Kada se otope, soli nikla disociraju u dvovalentne, pozitivno nabijene ione nikla (Ni^{2+}) zajedno s negativno nabijenim ionima. Kada struja teče, pozitivna ioni reagiraju s dva elektrona i pretvaraju se u metalni nikel na površini katode. Na anodi se metalni nikel otapa stvarajući dvovalentne, pozitivno nabijene ione. Ioni nikla koji se ispuštaju na katodi tako obnavljaju one nastale na anodi. Na slici 11 shematski je prikazan postupak galvanskog niklanja [12].



Slika 11. Shematski prikaz galvanskog niklanja [12]

3.2. Kemijsko nanošenje nikla

Kemijsko nanošenje nikla na metalnu podlogu autokatalitička je redukcija nikla (taloženje), katalizator je osnovni metal (Fe ili Al) na koji se taloži prevlaka legure nikla i fosfora (NiP). Također, može se opisati kao kemijski proces koji reducira ione nikla u otopini u metalni nikal kemijskom redukcijom.

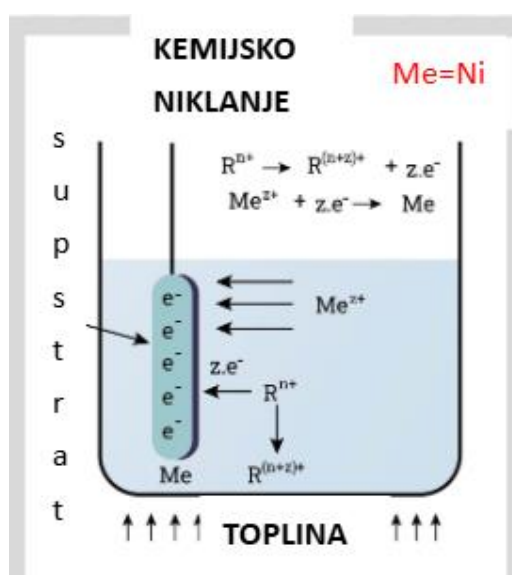
Pošto nema upotrebe struje prevlaka kemijskog nikla jednake je debljine po cijeloj površini predmeta (nema nejednolike raspodjele potencijala po rubovima), zbog toga je kemijski nikal pogodan za predmete komplicirane geometrije – šupljine, cijevi, provrte, itd. Tvrdoća istaložene prevlake 550 HV (50-52 HRC) je puno veća od tvrdoće elektrolitskog nikla, a nakon termičke obrade tvrdoća se može povećati do tvrdoće tvrdog kroma 1000 HV (67-70 HRC) pa postupak može zamijeniti tvrdo kromiranje u velikom broju slučajeva posebno kod sitnih predmeta.

Magnetska svojstva kemijski nanešenog nikla su od iznimne važnosti jer su odgovorna za jedno od najvećih pojedinačnih primjena za visok sadržaj naslaga fosfora, tj. kao podloga za magnetske prevlake u proizvodnja memorijskih diskova.

Osnovne karakteristike kemijskog nikla:

- jednaka debljina prevlake po cijeloj površini
- udio fosfora u prevlaci 7-9 % ili 10-12 %
- izvanredna zaštita od korozije
- amorfna (lamelarna prevlaka) nije porozna
- velika tvrdoća prevlake – do 1000 HV
- velika otpornost na trošenje i abraziju
- niklanje na zadanu toleranciju bez potrebe naknadnog brušenja
- moguća debljina prevlake do 100 μm , uz toleranciju +/- 2 μm
- alternativa za tvrdo kromiranje
- materijali: čelik, čelični lijev, bakar, mesing, inox, (aluminij) [10].

Prevlake kemijskog nikla nalaze sve veću primjenu u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, strojogradnji, kemijskoj, farmaceutskoj, petrokemijskoj, prehrambenoj, i elektroindustriji. Kemijski nikal koristi se i za zaštitu raznih osovina, ležajeva, provrta, matica, vijaka, strojnih elemenata, alata za brizganje PVC-a, zupčanika, dijelova za pumpe, ventila, hidrauličnih klipova i cilindara, kalupa, itd. Na slici 12 shematski je prikazan proces kemijskog niklanja [11].



Slika 12. Shematski prikaz kemijskog niklanja [11]

Kemijski nanosene prevlake nikla imaju jednoliku raspodjelu debljinu te vrlo nisku poroznost. Površinsko stanje podloge može imati značajan utjecaj na poroznost kemijski nanesenog nikla i općenito se preporučuje nanošenje debljeg sloja za hrapavije podloge kako si se osigurala niska poroznost i optimalna otpornost na koroziju. Otopina koja se koristi za taloženje nikla obično sadrži niklove soli, kao i pH regulatore, komponente koje sprečavaju stvaranje nepoželjnih spojeva te reduktore.

Taloženje nikla obično se provodi pri pH vrijednosti između 4 i 5, a temperaturni raspon je od 40 do 90 °C, ovisno o specifičnosti procesa.

Kada metalna podloga poput (željeza, čelika, mesinga ili bakra) bude uronjena u otopinu, redukcijska sredstva smanjuju niklove ione na površini podloge te se na taj način formira metalni nikal.

Doziranje kemikalija kod kemijskog nanošenja nikla ključni je faktor za postizanje optimalnih svojstava sloja nikla, poput njegove debljine, čvrstoće, kvalitete površine i otpornosti na koroziju. U procesu kemijskog niklanja, pravilno doziranje kemikalija u otopini presudno je za kontroliranje brzine taloženja nikla i osiguranje ravnomjernog, dugotrajnog sloja na površini metala.

Također, prilikom kemijskog nanošenja nikla vrlo je važno kontrolirati koncentraciju kemikalija, temperaturu i vrijeme reakcije kako bi se izbjegla oštećenja materijala ili pretjerano uklanjanje metala te kako bi se osigurala dosljednost kvalitete prevlake [13].

Kemikalije koje se koriste tijekom procese kemijskog nanošenja nikla na površinu nekog predmeta skladište se u posebne spremnike i s njima je potrebno rukovati na točno propisan način.

Neke od najčešćih kemikalija koje se koriste prilikom kemijskog niklanja jesu: niklov sulfat (NiSO_4) koji je glavni izvor nikla u otopini i služi kao osnova za taloženje nikla na metalnim površinama, te amonijak (NH_4), koji služi kao kemikalija za održavanje pH vrijednosti. pH vrijednost otopine mora biti precizno kontrolirana kako bi se osigurala stabilnost reakcije i ravnomjerno taloženje. Previsok ili prenizak pH može negativno utjecati na proces i kvalitetu prevlaka. Preporučena koncentracija niklovog sulfata u otopini od 50 do 120 g/L, dok je amonijak dozira u vrlo malim količinama (oko 0,5 do 2 g/L) [10].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Praktični, tj. eksperimentalni dio rada proveden je u tvrtki ZGR Kovačić u pogonu za kemijsko niklanje. Praćen je postupak te priprema uzoraka za niklanje.

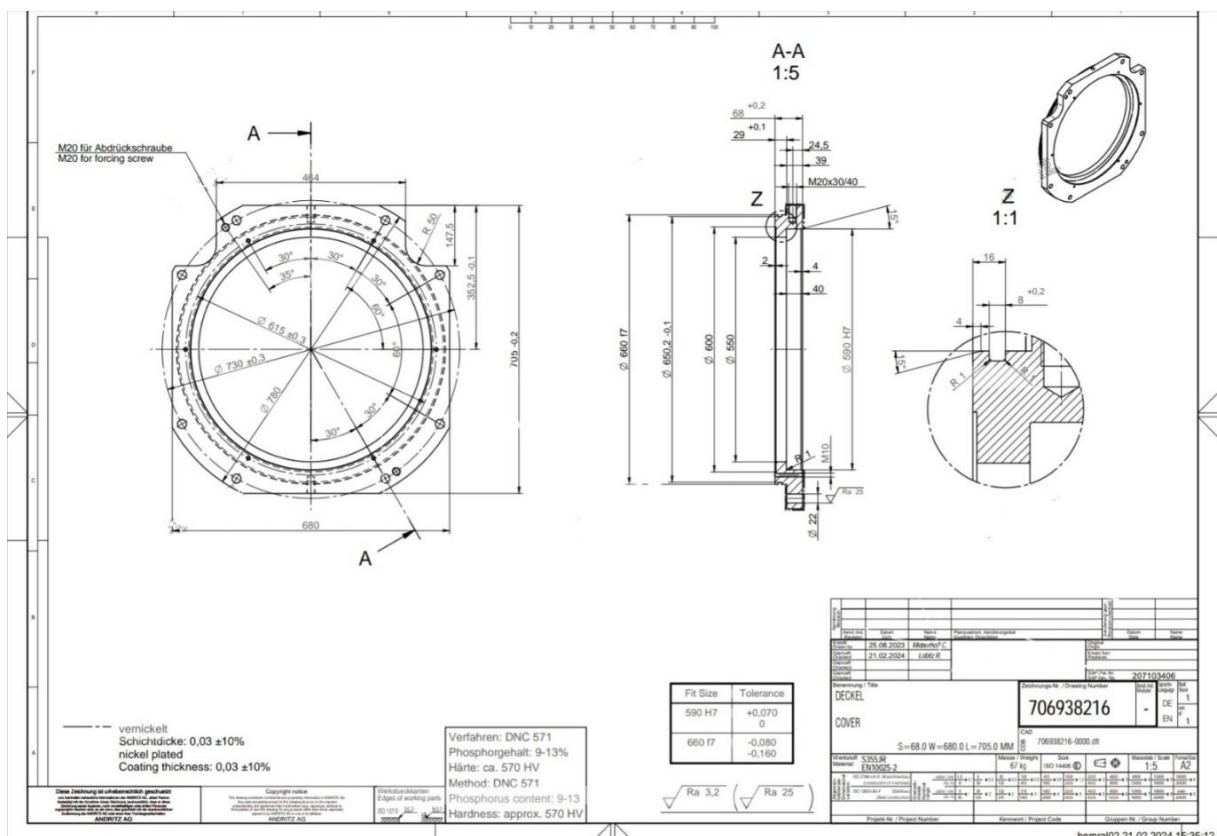
Prvi i najvažniji korak je pravilno projektiranje proizvoda. Pri samom projektiranju, treba uzeti u obzir i naknadne obrade proizvoda. Imajući to na umu, proizvod je potrebno konstrukcijski prilagoditi uvjetima daljnje faze obrade. U slučaju ovog završnog rada, to je površinska obrada kemijskog nanošenja metalne prevlake nikla na čelik putem galvanizacije.

Poželjno je da projektant i izvođač prije konstruiranja proizvoda krenu u suradnju s tehničkom službom u ZGR Kovačiću, kako bi se usvojili konstrukcijski i tehnološki zahtjevi:

- Određivanje dimenzije proizvoda ili elemenata konstrukcije mora biti u okviru dimenzija kade kako bi se izbjeglo dvostruko uranjanje.
- Izbor materijala za izradu proizvoda ili elemenata konstrukcija (kemijski sastav, kvaliteta površine).
- Dimenzioniranja i razmještanja provrta i otvora za ocjeđivanje i odzračivanje. U slučaju da ima skrivenih zračnih prostora i skrivenih otvora kupac mora dostaviti nacrt proizvoda i ovjerenu izjavu kao garanciju da su dotični provrti stvarno izvedeni, u skladu sa standardima. U protivnom kupac mora naknadno izraditi otvore i provrte, ili će ih izraditi galvanizacija.
- Hladno oblikovanje te neravnomjerno raspoređen redoslijed zavarivanja su najčešće postupci koji dovode do stvaranja unutarnjih napetosti. To se najčešće vidi kod proizvoda izrađenih od tanjih limova većih dimenzija, hladno oblikovanih i varenih okvira, različitih limenih poklopaca itd.
- Zavari moraju biti neporozni, kompaktni, dobro zaključeni bez završnih kratera, očišćeni od ostataka šljake i kapljica spreja za zavarivanje (sprej za zavarivanje ne smije biti na bazi silikona).
- Površina elemenata konstrukcija i uopće proizvoda koji dolaze u galvanizaciju, ne smije biti zagađena ostacima uljenih i drugih vodootpornih boja, mastima, različitim smolama, ostacima sprejeva za zavarivanje, ostacima prijašnjih zaštitnih prevlaka ili starom niklovom prevlakom.

- Proizvode koji su jednom podvrgnuti nanošenju niklove prevlake ili dijelove konstrukcija nije dozvoljeno savijati ili na bilo koji način preoblikovati, jer postoji objektivna mogućnost trajnog oštećenja niklove prevlake.

Na slici 13 prikazan je tehnički nacrt proizvoda na kojeg je potrebno nanijeti prevlaku nikla. U opisu nacrt slike, navedena je vrsta materijala S355JR na koji se nanosi metalna prevlaka nikla postupkom galvanizacije. Zahtjevana minimalna debljina prevlake treba iznositi 30 μm [10].



Slika 13. Crtež br. 706938216 koji prikazuje predmet koji je praćen kroz postupak kemijskog niklanja [10]

4.1. Tehnološki proces kemijskog niklanja u ZGR Kovačiću

U tablici 4. prikazan je tehnološki proces od predobrade do završne obrade u tvrtki ZGR Kovačić [10].

Tablica 4. Tehnološki proces obrade materijala u tvrtki ZGR Kovačić [10].

1.	Ultrazvučno odmašćivanje
2.	Elektrolitičko odmašćivanje
3.	Ispiranje (demineralizirana voda)
4.	Dekapiranje (HCl)
5.	Odmašćivanje (ultrazvučno, elektrolitičko)
6.	Ispiranje (demineralizirana voda)
7.	Dekapiranje (HCl)
8.	Kemijsko nanošenje nikla (autokatalitički proces)
9.	Ispiranje
10.	Sušenje
11.	Uranjanje u ulje

Vrlo je važno voditi brigu da se svaki korak u tehnološkom postupku kemijskog niklanja provodi na ispravan način jer će se samo na taj način dobiti predmet dobrih svojstava. Također, treba istaknuti da se transport predmeta provodi preko poluautomatizirane naprave kojom upravlja osoba osposobljena za to i ona mora paziti da prilikom transporta ne dođe do oštećenja predmeta.

Svako oštećenje koje je prisutno na predmetu trajno ostavlja oštećenja i u većini slučajeva nije ga moguće ukloniti.

Kade u kojima se provodi proces kemijskog nanošenja nikla na metalnu podlogu dimenzija su 1300 x 600 x 900 mm te su izrađene od PP-a (polipropilen) [10].

Tehnološki proces rada obavlja se u proizvodnom pogonu u nekoliko faza i to:

- odmašćivanje metalnih predmeta u blago alkalnom odmašćivaču metodom ultrazvučnog odmašćivanja
- odmašćivanje metalnih predmeta u alkalnom odmašćivaču metodom elektrolitičkog
- odmašćivanja

- ispiranje u demineraliziranoj vodi
- dekapiranje u otopini HCl
- ispiranje u demineraliziranoj vodi
- autokatalitički proces kemijskog niklanja u slabo kiselom elektrolitu
- ispiranje u demineraliziranoj vodi
- sušenje predmeta u struji vrućeg zraka
- uranjanje u ulje.

Prema zahtjevima kupca postoji mogućnost da se roba prije kemijskog niklanja i kositri.

pH vrijednost otopine kao i koncentracija nikla su vrlo važni parametri te se prate kontinuirano. Proces praćenja je automatiziran i u slučaju smanjenja sustav automatski dodaje otopine kako bi se vrijednosti vratila unutar granica koje su potrebne za pravilno nanošenje prevlake na površinu matala. U tablici 3 prikazana su koncentracije Ni, te izračun ostalih kemikalija koje je potrebno dozirati u kupku ovisno o koncentraciji nikla u tvrtki ZGR Kovačić [10].

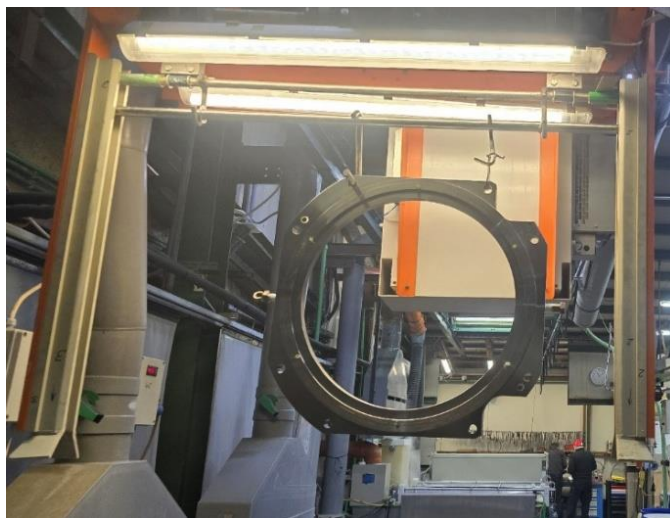
Tablica 3. Doziranje kemikalija tijekom kemijskog niklanja u tvrtki ZGR Kovačić [10]

Sadržaj nikla %	Sadržaj nikla g/l	V=1 L (ml/L) Dodaci Replenisher 1 i 2	V=500 L (L) DNC Replenisher 1 (L)	DNC Replenisher 2 (L)	Amonijačna voda (L)
100	5,00	/	/	/	/
98	4,90	0,8	0,4	0,4	0,1
96	4,80	1,6	0,8	0,8	0,3
95	4,70	2,5	1,2	1,2	0,5
90	4,50	4,1	2	2	0,8
85	4,25	6,2	3,1	3,1	1,36
80	4,00	8,3	4,1	4,1	1,8
75	3,75	10,4	5,2	5,2	2,2
Izračun: npr. Replenisher 1 ima 120 g/l Ni					
5-4,7=0,3 g/L Ni nedostaje u elektrolitu					
$0,3/120=0,0025 \times 1000=2,5$ ml/L treba dodati					
$2,5 \times 0,44=1,1$ ml je iznos amonijaka					

4.2. Pravilno pozicioniranje proizvoda na ramu

Da bi proces prevlačenja osnovnog metala bio izveden kvalitetno nužno je osigurati da je predmet pravilno pozicioniran na rami. Ukoliko taj preduvjet nije ispunjen ne možemo

očekivati kvalitetne rezultate bez obzira koliko je kvalitetan ostatak procesa. Kao što vidimo predmet mora biti jednoliko raspoređen, kao što je prikazano na slici 14 [14], a posebno u slučajevima kad na ramu postavljamo nekoliko različitih tipova predmeta. U protivnom dolazi do razlika u gustoćama struja i različite količine nanosa na osnovni metal.



Slika 14. Pravilno pozicioniranje predmeta na ramu [14]

4.3. Priprema površine

Preduvjet za kvalitetno prevlačenje metalnog predmeta je dobra priprema njegove površine. Prije svake zaštite potrebno je s površine ukloniti nečistoće kao produkte korozije, masnoće, različitih smola, prijašnjih zaštitnih prevlaka i dr. Isto tako vrlo je važno zaštititi sve provrte, uvrte, upuste kako bi predmet bio funkcionalan nakon galvanizacije. U slučaju da ne bi to učinili prevlaka nikla istaložila bi se u provrtima, upustima te više ne bi mogli npr. pričvrstiti taj dio ili ga povezati s nekim drugom dijelom jer je promjer promatranog predmeta na mjestu upusta ili provrta smanjen. Stoga je potrebno da naručitelj, odnosno konstruktor proizvoda u nacrtu proizvoda označi koji provrti ili upusti trebaju biti zaštićeni kako bi predmet bio funkcionalan nakon galvanizacije. Može se dogoditi da naručitelj ne označi koja mjesta na predmeta treba zaštititi te tada glavna osoba koja radi na liniji kemijskog niklanja iskustveno odredi što je najbolje učiniti u tom trenutku. Za zaštitu takvih mjesta na predmetu najčešće se koristi teflon traka i vijci određenog promjera koji se pričvršćuju u te provrte da sloj nikla ne uđe u provrt. Na slici 15 prikazani su predmeti koji se koriste za zaštitu provrta [14]. Predmeti imaju određeni rok trajanja i moraju se mijenati nakon određenog broja puta korištenja kako ne bi

došlo do opasnosti da se više ne mogu “izvaditi” iz tih provrta. Kada je sve dobro zaštićeno proizvod je spreman da se podvrgne galvanizaciji.



a) vijci

b) teflonski umetci

Slika 15. a) i b) Predmeti koji se koriste za zaštitu provrta i upusta [14]

Zajedno s predmetom na ramu se privezuje mali etalon izrađen od čelika kojim ćemo kontrolirati koliki je sloj nikla nanesen na površinu predmeta.

Etalon prolazi cijeli postupak zajedno s promatranim predmetom, a prikazan je na slici 16 [14].



Slika 16. Izgled etalona prije kemijskog niklanja [14]

Prije početka cijelog postupka izmjerena je debljina etalona kako bi se kasnije mogla odrediti debljina prevlake koja je zahtjevana. Početna debljina iznosi 9,995 mm, kao što je prikazano na slici 17 [14].



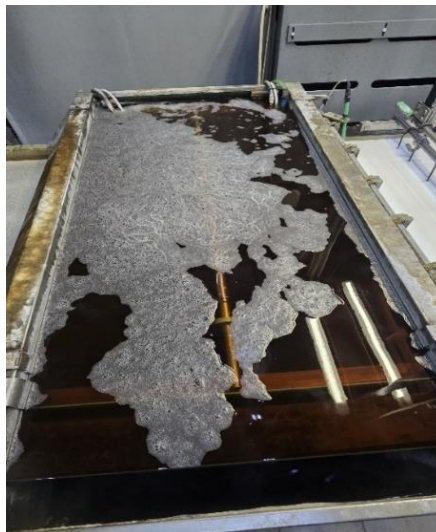
Slika 17. Mjerenje debljine etalona [14]

4.3.1. Ultrazvučno odmaščivanje

Odmaščivanje je potpuno uklanjanje masnih tvari s površine metala i neophodno je kod pripreme površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu.

Predmet koji je prethodno zaštićen i pričvršćen za ramu pomoću poluautomatizirane naprave, kojom se upravlja, dovodi se do prve kade u kojoj se obavlja postupak odmaščivanja metalnih predmeta u blago alkalnom odmaščivaču metodom ultrazvučnog odmaščivanja. Načelo ultrazvučnog stroja za čišćenje je pretvaranje zvučne energije izvora ultrazvučne frekvencije u mehaničku vibraciju kroz pretvornik. Vibracija koju stvara ultrazvučni val prenosi se na tekućinu za čišćenje kroz stijenku spremnika za čišćenje tako da mikro-mjehurići u tekućini u spremniku mogu nastaviti vibrirati pod djelovanjem zvučnog vala, uništavajući i odvajajući prljavštinu vezanu na površinu objekta.

Ovisno o predmetu koji se čisti, proces može biti vrlo brz, može se potpuno očistiti zaprljani predmet u nekoliko minuta. U drugim slučajevima, čišćenje može biti sporije i duže od 30 minuta, te kombinirano s povišenom temperaturom medija. Na slici 18 prikazana je kada za ultrazvučno odmaščivanje [14].



Slika 18. Kada za ultrazvučno odmašćivanje [14]

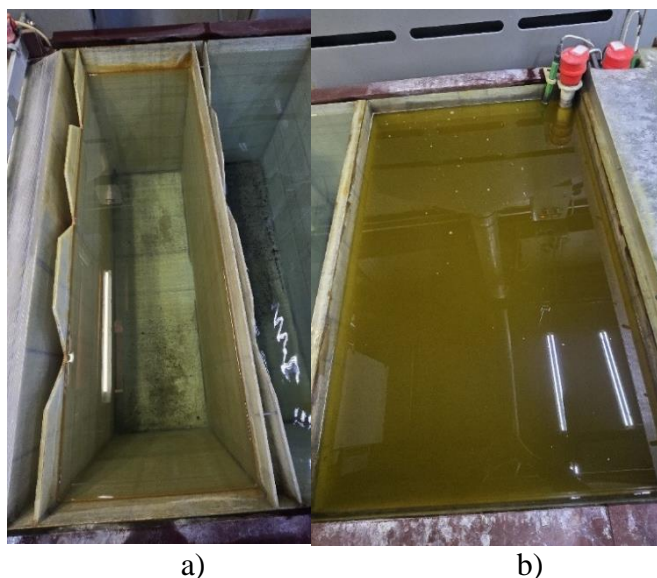
4.3.2. Elektrolitičko odmašćivanje

Nakon ultrazvučnog odmašćivanja predmet se prenosi do druge kade u kojoj se odvija odmašćivanje metalnih premeta u alkalnom odmašćivaču metodom elektrolitičkog odmašćivanja. Elektrolitičko odmašćivanje bitan proces je katodnog taloženja. Da bi se ono moglo neprestano odvijati, među ostalim, mora se održavati i koncentracija elektrolita u kupki. Najčešće se to postiže istovremenim otapanjem anode građene od metala kojim se galvanizira (anodnim otapanjem) [10].

4.3.3. Ispiranje u demineraliziranoj vodi i dekapiranje u klorovodičnoj kiselini

Predmet je nakon postupaka odmašćivanja potrebno dobro isprati u demineraliziranoj vodi. Tvrtka ZGR Kovačić sama proizvodi demineraliziranu vodu koju koristi u radu. U procesu proizvodnje demineralizirane vode nastoji se iz izvorske vode koju svakog dana koristimo ukloniti kalcij (Ca) i magnezij (Mg), tj. voda se nastoji omekšati. Pomoću kolona za reverznu osmozu, u kojima voda prolazi pod tlakom, uklanjaju se pore i nečistoće iz vode te dobivamo demineraliziranu vodu. Nakon ispiranja predmeta u vodi provodi se proces dekapiranja u kiseloj otopini klorovodične kiseline (HCl). Dekapiranje ili nagrivanje postupak je u kojem se metalni predmeti uranjaju u kiselinu s ciljem uklanjanja oksidnih slojeva. Predmet se zatim ponovno vraća do kada u kojima se odvija odmašćivanje kako bi se još jednom proveo taj postupak te da

bi se sa sigurnošću moglo reći da smo uklonili sve nečistoće s površine predmeta kako bi konačni izgled površine predmeta bio u skladu s očekivanjima naručitelja. Potom se predmet ponovno ispere u tekućoj vodi, dekapira u HCl-u i ponovno ispere. Na slici 19 prikazane su kada s demineraliziranom vodom te kada s klorovodičnom kiselinom [14].



Slika 19. a) Kada s demineraliziranom vodom te b) kada s klorovodičnom kiselinom (HCl)

4.3.4. Autokatalitički proces kemijskog niklanja u slabo kiselom elektrolitu

Kada je predmet temeljito pripremljen i kada su uklonjene sve nečistoće s njegove površine može se provesti postupak kemijskog niklanja. Predmet se uranja u kadu i ostavlja se određeno vrijeme unutra kako došlo do kemijskog nanošenja nikla na naš predmet. Kemijsko nanošenje nikla (Ni) autokatalitička je redukcija nikla (taloženje), kod koje je katalizator osnovni metal (Fe ili Al) na koji se taloži prevlaka legure nikla i fosfora (NiP). Postupak se odvija prema normi DIN 50966 / ISO 4527 [10]. Pošto nema upotrebe struje prevlaka kemijskog nikla jednake je debljine po cijeloj površini predmeta (nema nejednolike raspodjele potencijala po rubovima). Na slici 20 prikazan je predmet nakon kemijskog niklanja [14].



a)

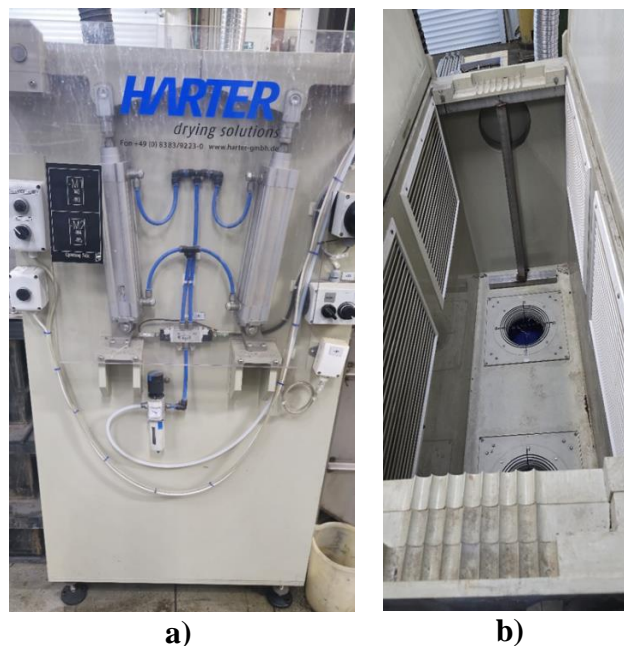


b)

Slika 20. a) predmet prije uranjanja u kupku nikla i b) predmet nakon provedenog kemijskog niklanja

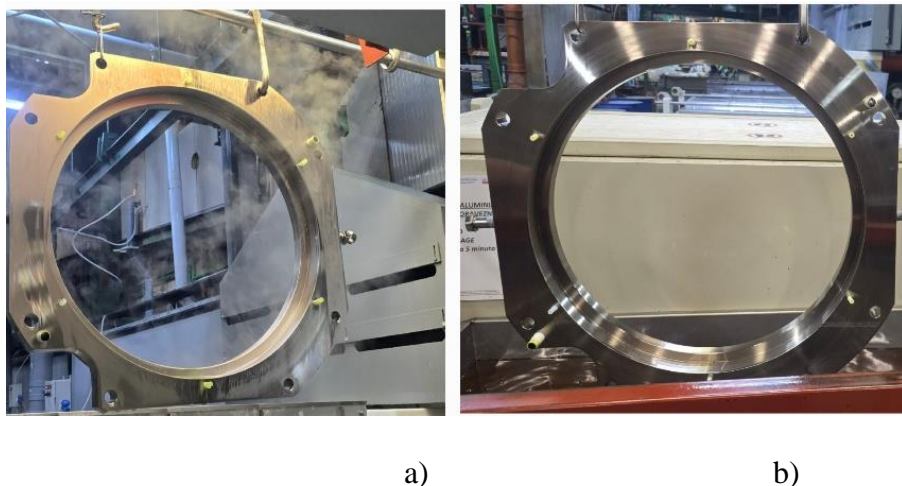
4.3.5. Ispiranje i sušenje

Nakon što je otprilike dva sata predmet proveo u kadi za kemijsko nanošenje nikla pomoću etalona, koji se zajedno s predmetom nalazi na rami, mjeri se debljina prevlake nikla. Predmet se zatim ispiru u tekućoj vodi te se prenosi do komore za sušenje u kojoj se suši u struji vrućeg zraka nekoliko minuta. Nakon toga proizvod je spreman za isporuku. Na slici 21 prikazan je uređaj u kojem je provedeno sušenje predmeta nakon procesa kemijskog niklanja [14].



Slika 21. a) Radna ploča uređaja u kojem se provodi sušenje i b) prostor u kojem se provodi sušenje predmeta

Predmet se zatim uranja u ulje kako se na njemu ne bi prepoznali tragovi dodira otisaka prsta, ako je prikazano na slici 22 [14]. Isto tako potrebno je uklonili vijke omotane teflonskom trakom te se predmet pažljivo omota kako bi se isporučio neoštećen.



Slika 22. a) poniklani predmet nakon sušenja i b) poniklani predmeta nakon zaštite u ulju

5. ISPITIVANJE DEBLJINE NANESENE PREVLAKE NIKLA

Prva kontrola nanese debljine prevlake na predmet bila je mjerenje debljine etalona koji je zajedno s predmetom prošao cijeli postupak kemijskog niklanja. Očitana vrijednost nakon završetka postupka umanjena je za iznos početne vrijednosti i dobiva se vrijednost od 30 μm kao što je zahtjevano

Na slici 23 prikazani su podaci mjerenja etalona prije i nakon postupka kemijskog niklanja [14].



a)



b)

Slika 23. a) umjeravanje etalona prije kemijskog niklanja i b) umjeravanje debljine nikla na etalonu

Druga kontrola debljine prevlake (d) ispitana je na X-ray uređaju u laboratoriju tvrtke ZGR Kovačić. Za mjerenje je korišten uređaj **X-Strata920**. Na slici 24 prikazan je X-ray uređaj na kojem je provedeno kontrola debljine prevlake [14]. Ispitivanje je provedeno na tri predmeta i izmjerena je debljina kemijski nanese prevlake nikla.

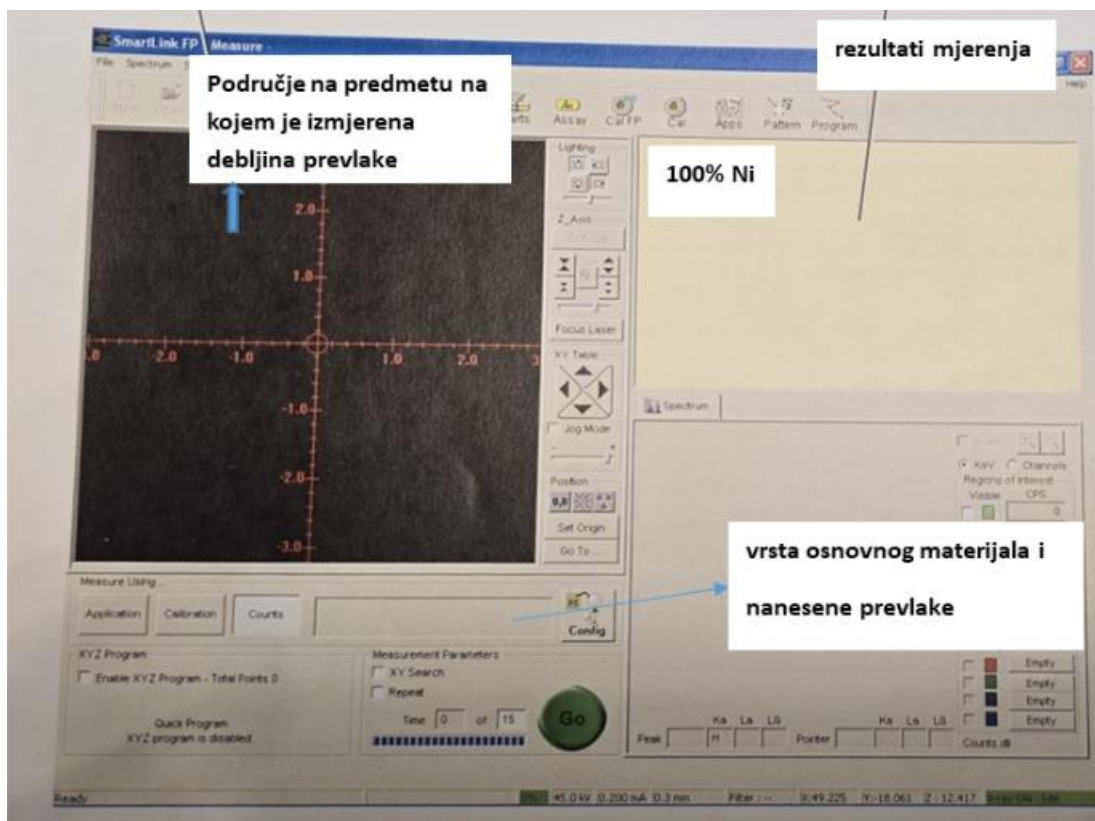


Slika 24. X-ray uređaj za mjerenje debljine prevlake

Softver operativnog sustava X-Strata 920 opremljen je s dvije metode mjerenja analize mjerenja podataka.

Jedna je metoda za ispitivanje područja interesa (ROI- *region of interest*), a druga metoda temeljnih parametar (FP- *fundamental parameters*). Ove se dvije metode razlikuju po matematičkim algoritmima koji se koriste u softveru za analizu neobrađenih mjernih podataka njihovo pretvaranje u debljinu, sastav ili koncentraciju.

Izbor metode ovisi o specifičnosti primjene [21]. Za ispitivanje nanese prevlake korišten je uređaj X-Ray (X-Strata 920) koji radi na principu fluorescencije X-zraka. Dobiveni rezultati pokazuju da je prevlaka nikla 100 %. Nisu detektirani nikakvi strani elementi. Na slici 25 prikazano je sučelje rezultata mjerenja debljine.



Slika 25. Softverski prikaz rada X-Strata 920 uređaja [21]

Na slici 26 [10] prikazani su etaloni korišteni za kalibraciju X-ray uređaja. Etaloni su od izrađeni od čelika oznake S355JR na koje je nanijeta prevlaka nikla različitih debljina.

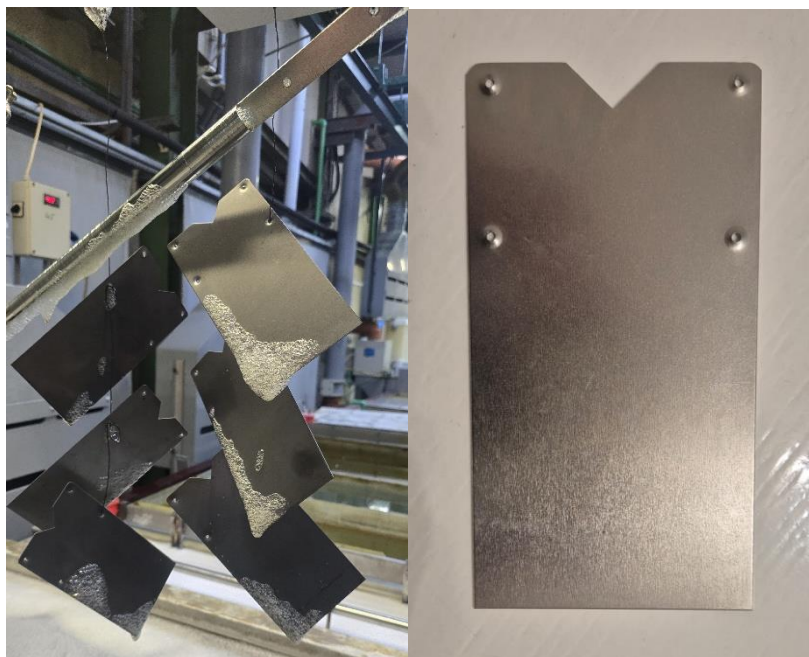


Slika 26. Etaloni korišteni za kalibraciju [9]

Umjeravanje se provode najmanje s tri mjerenja na jednom predmetu kako bi se dobila srednja vrijednost jer debljina prevlake može varirati, točnije može se malo razlikovati na rubovima i u sredini.

5.1. Analiza rezultata

Predmeti koji su praćeni u tehnološkom procesu, a na kojima su provedena mjerenja debljine nanosene niklene prikazani su na slici 27.



Slika 27. Predmeti korišteni za ispitivanje debljine nanosene prevlake [14]

Predmeti korišteni za ispitivanje debljine nanosene prevlake također su izrađeni od materijala S355JR te je na njih kemijski nanosena prevlaka nikla.

Predmeti su prošli tehnološki postupak kemijskog niklanja zajedno s etalom te predmetom koji je prikazan tijekom eksperimentalnog dijela rada. Ovi predmeti manjih su dimenzija te se koriste kod slučajeva kad se kemijski niklaju veliki strojni predmet, kao što je u ovom slučaju, kako bi se na neki način mogla ispitati debljina nanosene prevlake na materijal. U tablici 5. prikazani su rezultati debljine.

Tablica 3. Rezultati mjerenja debljine prevlake

Uzorak	1	2	3
debljine prevlake (d), μm	30,00	29,99	30,02
	29,98	30,00	30,00
	30,01	30,00	30,01
srednja vrijednost, x , μm	29,99	30	30,01

Iz prikazanih rezultata mjerenja debljine prevlake na X-ray (X-Strata 920) uređaju, koji su prikazani u tablici te na temelju umjeravanja etalona, prije i nakon tehnološkog procesa kemijskog niklanja, može se zaključiti da je predmet bio kvalitetno i dobro pripremljen za nanošenje prevlake te da je kvalitetnim i pažljivim provođenjem procesa nanosena prevlaka odgovarajuće debljine. Dobiveni proizvod ima zadovoljavajuća svojstva. Predmet s nedovoljnom debljinom prevlake ponovno se vraća u proces od predobrade do završne obrade.

6. POSTUPAK OBRADE ISPIRNIH VODA U ZGR KOVAČIĆU

Galvanizacija ZGR Kovačić ima postupke niklanja u tehnološkoj liniji za galvansko niklanje i u liniji za kemijsko niklanje. Nikal ulazi u procesne ispirne vode u tehnološkoj operaciji ispiranja robe nakon procesa niklanja. Ispirna voda je demineralizirana voda koja nakon ispiranja robe sadrži nikal otopljen u obliku Ni^{2+} iona.

Dosadašnja praksa obrade ispirnih voda neutralizacijom uz povećanje pH vrijednosti otopinom natrijevog hidroksida (20%) i taloženjem nikla u obliku nikalovog hidroksida $\text{Ni}(\text{OH})_2$ u taložniku te filtriranja dobivenog taloga na filter preši rezultira izdvajanjem nikla u formi galvanskog mulja koji se klasificira kao opasni otpad za koji se plaća odvoz i zbrinjavanje. Također, takvom obradom troše se velike količine natrijeve lužine i polimera, radni sati, električne energija za filtriranje i sušenje dobivenog mulja te odvoz mulja.

Nikal je kao sirovina kod ovakvog načina obrade izgubljen zbog neisplativosti recikliranja galvanskog mulja.

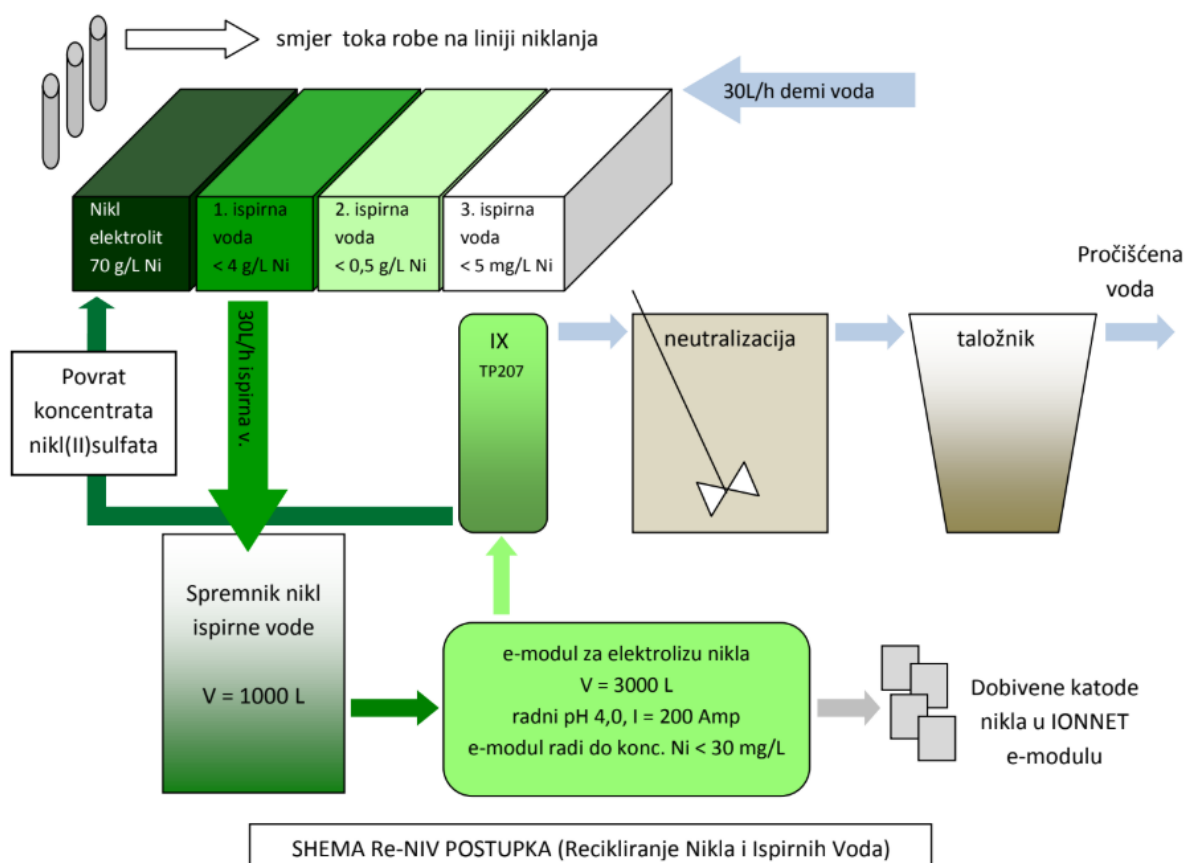
Cilj je postići tzv. 100% nulto ispuštanje nikla (eng. *zero discharge nickel*) tj. kompletan povrat nikla u proizvodni proces niklanja u obliku otopine soli nikal (II) sulfat ili kao nikal u metalnoj formi koji se može opet koristiti kao anoda u postupku galvanskog niklanja ili zbrinuti kao sekundarna sirovina rafineriji nikla koja koristi nikal u proizvodnji specijalnih anoda, baterija i nehrđajudih čelika. Postupak je skraćeno nazvan Re-NIV (recikliranje nikla i ispirnih voda). U funkciji je **faza 1** ovog postupka koja se sastoji od odvojenog sakupljanja ispirnih voda koje sadrže nikal i njihova obrada elektrolizom u IONNET e-modulu prilikom čega se uklanja 99,0% nikla iz ispirne vode u obliku nikal katoda. Preostala otopina sadrži 30-40 mg/L nikla i obrađuje se neutralizacijom i taloženjem hidroksida. U pogonu je kolona sa LEWATIT TP207 selektivnom smolom za uklanjanje nikla iz preostale otopine. Provedbom Re-NIV postupka i potpunog uklanjanje nikla iz ispirnih voda te potpunog vraćanja nikla u proces, završena je faza 1.

Faza 2 u kojoj je cilj potpuno pročišćavanje svih ispirnih voda i njihov povrat u proces ispiranja u obliku demineralizirane vode je u postupku izrade. IONNET e-modul za elektro-dobivanje nikla iz ispirnih voda koje sadrže nikal američkog proizvođača PMPC elektrolitski je reaktor opremljen anodama i katodama između kojih struji otopina koja sadrži nikal. Na anodama se razvija kisik, a na katodama se izlučuje elementarni metalni nikal pomoću istosmjernje struje iz vanjskog ispravljača. Potrebno je održavati pH vrijednost otopine na pH vrijednosti od 4,0 do

4,5. Zbog turbulentnog gibanja i brzog strujanja otopine moguće je iscrpiti nikal do koncentracije nikla manje od 30 mg/L.

Nakon završetka postupka katode na kojima je istaložen nikal odlaze na rafinaciju ili na korištenje u procesu niklanja [10].

Na slici 28 prikazana je shema recikliranja nikla i ispirnih voda u tvrtki ZGR Kovačić [10].



Slika 28. Shema recikliranja nikla i ispirnih voda u tvrtki ZGR Kovačić [10]

6.1. Kaskadno protusmjerno ispiranje

Kaskadno protusmjerno ispiranje osnova je Re-NiV postupka. Dvostruka i trostruka kaskadna protusmjerna ispiranja nakon niklanja troše malo čiste vode i rezultiraju izlaznom koncentracijom nikla 3 do 4 g/L koja je idealna za postupak elektrolize u IONNET modulu u kojem se postupkom elektro-dobivanja taloži nikal kao metal na katodi od titana. Nakon završetka procesa, koncentracija nikla u otopini je manja od 50 mg/L. Preostala otopina se propušta kroz ionski izmjenjivač sa TP207 smolom koja veže preostali nikal. Obradena otopina

bez nikla odlazi u neutralizacijski tank na konačnu obradu. Lewatit TP207 selektivna je ionsko izmjenjivačka smola koja selektivno uklanja teške metale iz vodenih otopina u ispirnim vodama koje sadrže u našem slučaju nikl kao Ni^{2+} . Smola se nalazi u poliesterskoj koloni za ionsku izmjenu koja je opremljena cjevovodima, ventilima i sitima za distribuciju ulazne vode. Ulazna koncentracija nikla može biti do 250 mg/L, a maksimalni kapacitet ovisi o koncentraciji nikla u ulaznom toku. Nakon zasićenja kolone, smola se regenerira prema uputama 10%-tnom otopinom H_2SO_4 prilikom čega se vezani nikal otpušta u obliku vodene otopine nikal (II) sulfata koji se vraća u proces niklanja. Nakon regeneracije smola se kondicionira otopinom NaOH kako bi se konvertirala u Na^+ formu koja je najoptimalnija za maksimalni kapacitet vezanja nikla na smolu [10]. Na slici je 29 prikazana je Lewatit kolona za ionsku izmjenu [10].



Slika 29. Lewatit kolona za ionsku izmjenu [10]

7. DISKUSIJA

Kao što je već ranije spomenuto u radu, korozija je prirodni proces razgradnje materijala, najčešće metala, uzrokovan kemijskim ili elektrokemijskim reakcijama s okolišem. Ovaj proces može značajno smanjiti čvrstoću i funkcionalnost materijala, što dovodi do skupe zamjene ili popravaka. U današnjem društvu, gdje se materijali svakodnevno koriste u industriji, građevinarstvu, transportu i elektronici vrlo je važna zaštita materijala i smanjenje troškova održavanja, a sukladno tome razvijene su različite metode zaštite, među kojima je najpoznatija metoda nanošenja prevlaka (metalnih ili nemetalnih). Korištenjem prevlaka smanjuje se kontakt metala s okolišem, a time se usporava ili zaustavlja korozija. Kemijsko niklanje jedan je od najčešćih oblika galvanizacije i izvodi se uranjanjem metalnih dijelova u posebne kemijske otopine koje sadrže soli nikla. Taloženje nikla na metalnoj površini događa se spontano zbog kemijske reakcije, pri čemu nastaje prevlaka nikla koji je čvrst, otporan na koroziju i ima dobar estetski izgled. Prevlaka nikla se može prilagoditi prema debljini koja je potrebna, ovisno o specifičnim zahtjevima zaštite ili funkcionalnosti. Vrlo je važno temeljito i pažljivo provoditi postupke nanošenja prevlake kako se proizvodu maksimalno produžio radni vijek. Primjenom tih tehnologija omogućava se izrada dugotrajnijih i ekonomičnijih rješenja, što je posebno važno u industrijama gdje su materijali podložni agresivnim uvjetima. S obzirom na stalni rast potrošnje metala i opasnosti koje korozija predstavlja problem za sigurnost i ekonomske gubitke, ulaganje u preventivne mjere zaštite materijala postaje neizbježno, a istraživanja u ovom području nastavljaju se razvijati u smjeru održivih i učinkovitijih rješenja.

8. ZAKLJUČAK

Korozija je prirodni fenomen koji se može definirati kao proces propadanja materijala, a u tehničkom smislu korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline. Najčešće se javlja kada metal dođe u kontakt s vodom, zrakom ili drugim kemijskim tvarima, a najpoznatiji oblik je oksidacija, tj. proces prilikom kojeg metal reagira s kisikom iz zraka što dovodi do stvaranja metalnih oksida. Korozija može uzrokovati smanjenje čvrstoće materijala, povećanje poroznosti te na kraju dovesti do potpunog propadanja materijala. Stoga je potrebno zaštititi materijal kako bi mu se produljio radni vijek te kako ne bi došlo do smanjenja vrijednosti pojedinih svojstava, a za to se koriste prevlake. U ovom radu praćen je tehnološki proces kemijskog niklanja čeličnog predmeta. Sve operacije od pripreme, predobrade te završne obrade provedeno su prema propisanim procedurama. Na promatranim predmetima dobivena je zahtjevana debljina niklene prevlake (30 μm). Izgled i sjaj niklene prevlake ispunjava tražene zahtjeve. Kvalitetna prevlaka nikla može se nanijeti na podlogu ugljičnog čelika samo ako su svi parametri od pripreme do završne obrade održavaju u definiranim granicama.

LITERATURA

- [1] Alar Vesna, Kemijska postojanost metala, skripta, FSB, Zagreb 2015
- [2] Alar Vesna, Kemijska postojanost materijala, autorizirana predavanja, FSB, Zagreb 2015
- [3] Jaruga I., Šimunović V., Stojanović I., Alar V., Mehanizmi zaštite od korozije, skripta, FSB, Zagreb 2012
- [4] Kostadin Tihana, Zaštita materijala, udžbenik, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2024
- [5] <https://arhiva-2021.loomen.carnet.hr/> (21.01.2025.)
- [6] <https://www.nrablog.com/articles/2016/6/a-brief-history-of-firearms-john-moses-browning> (21.01.2025)
- [7] <http://hr.hlc-metalparts.com/news/what-exactly-is-anodizing-and-how-it-works-72703059.html> (22.01.2025.)
- [8] Dulux protective coatings, skripta:
<https://www.duluxprotectivecoatings.com.au/media/2203/121-hdg-what-is-it-and-why-galvanise.pdf>
- [9] <https://www.laser-ing.hr/blog/cincanje-metala-proces-prednosti-i-primjene/>
(24.01.2025)
- [10] <http://galvanizacija.com/> (23.01.2025.)
- [11] <https://www.iqsdirectory.com/articles/electroless-nickel-plating.html> (22.01.2025.)
- [12] <https://www.researchgate.net/> (23.01.2025.)
- [13] <https://haertha.de/en/process/electroless-nickel-plating/> (23.01.2025.)
- [14] ZGR Kovačić Križevci, Fotografije
- [15] https://www.riag.ch/mod_download/index.php?language=en (05.02.2025.)
- [16] <https://www.casf.ca/wp-content/uploads/2014/04/Troubleshooting-Electroless-Nickel-Plating-Solutions.pdf> (05.02.2025.)
- [17] <https://nmfrc.org/pdf/p0999m.pdf> (05.02.2025.)
- [18] <https://www.pfonline.com/articles/how-to-treat-spent-electroless-nickel-baths>
(06.02.2025.)
- [19] Advanced Plating Technologies Milwaukee: <https://advancedplatingtech.com/wp-content/uploads/2013/10/Electroless-Nickel-Plating-A-Guide.pdf> (06.02.2025)
- [20] Ron Parkinson, Properties and applications of electroless nickel, skripta, Nickel Development Institute, SAD

- [21] Oxford Instruments Industrial Analysis (X-Strata 920)- Vodič za pravilno rukovanje uređajem, siječanj 2012

PRILOZI

I. Tehnička dokumentacija