

Avtor: Miran Pflaum

Vsebina

1. Uvod
2. Zgodovina in razvoj galvanoplastike
3. Osnovne značilnosti galvanoplastike
4. Oprema za muzejsko galvanoplastiko
5. Izbira in priprava elektrolita za muzejsko galvanoplastiko
6. Oblika in sestava anode
7. Galvansko srebrenje in zlatenje
8. Nikljanje in drugi galvanoplastični postopki
9. Priprava kalupa za galvanoplastični postopek
10. Patiniranje
11. Napake pri nanosu v kisli bakrovosulfatni kopeli
12. Varnost pri delu
13. Literatura in viri

1. Uvod

Izraz galvanoplastika¹ označuje elektrokemijsko metodo izdelave kovinskih predmetov. Je del širokega področja galvanotehnike oz. cele vrste elektrokemijskih postopkov, po katerih se kovinski sloj nanaša na površino nekega (vsaj površinsko elektroprevodnega) predmeta, običajno z istočasnim elektrolitskim raztapljanjem kovine na anodi in njenim nalaganjem na katodi. V večini primerov se nanaša po ena kovina, denimo baker, srebro, zlato, nikelj, krom, cink ali druge, obstajajo pa tudi metode za istočasno nanašanje dveh ali več kovin (denimo Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Sn-Zn, Zn-Cd, Au-Ag, Au-Cu, Ag-Cd, Ni-Co in druge). S tankimi nanosi določenih kovin² lahko spremenimo površinske lastnosti kovinskih predmetov, kot so trdnost, prevodnost, odpornost na oksidacijo ..., z debelejšimi nanosi pa lahko na ta način izdelamo tudi cele predmete. Za slednje se običajno uporablja baker. Ker galvanoplastični postopek omogoča izjemno natančno repliciranje, je tehnika še posebej primerna za izdelavo kopij muzejskih predmetov, tako za razstavne kot tudi za študijske ali druge namene.

2. Zgodovina in razvoj galvanoplastike

Čeprav je znano, da naj bi alkimisti že v srednjem veku vedeli, kako železu s potapljanjem v raztopino bakrovega sulfata (modra galica) nadeti bakreno prevleko, pa se prava zgodovina galvanoplastike začne z odkritji in spoznavanjem elektrike v 18. in predvsem v 19. stoletju. S temelji elektrokemije je neločljivo povezano ime zdravnika, kirurga in profesorja anatomije Luigija Galvanija (1737–1798). Galvani je leta 1780 s poskusi s krčenjem mišic na žabjih krakih, ki jih je sprožil električni tok, postavil temelje bioelektromagnetike. Njegove eksperimente je preverjal in nadaljeval Alessandro Volta (1745–1827), profesor eksperimentalne fizike na univerzi v Pavii. Galvanijev poskus s krčenjem žabjih krakov je razložil z električno napetostjo, ki nastane med dvema kovinama, kadar je med njima elektrolit. Leta 1800 je iznašel prvo električno baterijo ali Voltov člen (tudi Voltov steber) in razporedil kovine glede na električni potencial oz. elektronapetostno vrsto (Voltova napetostna lestvica kovin ali lestvica elektrokemijskih potencialov – **tabela 1**). K razvoju

¹ Nemško *Galvanoplastik*, angleško *electrotyping*, glej tudi *electroforming*.

² Nemško *Elektroplattieren*, angleško *electroplating*.

galvanoplastike so v prvi polovici 19. stoletja pripomogli še številni drugi znanstveniki. William Cruikshank (umrl 1810 ali 1811) je leta 1800 z baterijo v kadi izpopolnil Voltov steber, Voltov prijatelj Luigi Valentino Brugnatelli (1761–1818) pa je leta 1802 s pomočjo Voltovega stebra prvi galvansko pozlatil srebrnik. Metodo, podobno Brugnatelljevi, so angleški in ruski znanstveniki v poznih tridesetih letih 19. stoletja uporabljali za izdelavo bakrenih tiskarskih plošč. Birminghamski kirurg John Wright (1808–1844) je z G. R. Elkingtonom³ (1801–1865) leta 1840 patentiral galvanoplastične postopke posrebritve in pozlate z uporabo kalijevega cianida.⁴ K razvoju so v tem času pomembno prispevali tudi številni drugi fiziki in kemiki, med njimi Humphry Davy (1778–1829) in Michael Faraday (1791–1867). Angleški izumitelj Henry Bessemer (1813–1898) je že leta 1831 izdelal pobakrene odtise insektov, rastlin in cvetlic, tako da jih je postavil na cinkovo ploščo in pokril z raztopino bakrovega sulfata. Angleški kemik in fizik John Frederic Daniell (1790–1845) je leta 1836 prispeval pomembno odkritje z nadaljnjim razvojem Voltovega stebra in odkritjem t. i. Danielovega galvanskega člana, prvega stabilnega izvora električnega toka z napetostjo 1,1 V. Danielov člen je postal temelj galvanoplastične metode Hermanna Moritza von Jacobija (1801–1874), inženirja in

fizika nemško-judovskega rodu, ki je večino svojega življenja deloval v Rusiji (**slika 1**). Leta 1838 je svoj galvanoplastični postopek natančnega kopiranja spominskih medalj s pomočjo električnega toka predstavil na sanktpeterburški akademiji znanosti,⁵ leta 1840 pa izdal temeljno delo *Die Galvanoplastik*;⁶ zaradi obojega velja za izumitelja galvanoplastike.

Tudi v drugih deželah so številni izumitelji praktično istočasno prišli do podobnih odkritij, denimo Thomas Spencer in C. J. Jordan v Angliji ter J. A. Adams v Združenih državah Amerike. Leta 1840 so že znali nanašati baker tudi na nekovinske (elektroneprevodne) predmete, denimo na lesene reliefe, mavčne odlitke, klejne kalupe in druge materiale, ki so jih po nanosu grafitu v prahu naredili površinsko elektroprevodne. Galvanoplastika je hitro postala prepoznavna in pomembna tehnika in knjige z galvanoplastično (galvanotehnično) tematiko so začele izhajati tudi drugod po Evropi in po svetu.⁷ Pojavila so se številna odkritja in izboljšave, novi patenti, dodatki za izboljšanje lastnosti elektrolitov ipd. Šibka točka je bila, kako zagotoviti zadosten vir električnega toka, vendar se je tudi to z odkritjem in razvojem modernega dinameta leta 1867⁸ temeljito spremenilo. S tem odkritjem so se galvanoplastiki (in na splošno galvanotehniki) na široko odprle možnosti



Slika 1: Hermann Moritz von Jacobi (1801–1874).

industrijske proizvodnje. Tehnika je bila zelo uporabna v tiskarstvu za pripravo tiskarskih plošč, pa tudi za množično repliciranje umetniških del, predvsem figur v naravni ali nadnaravni velikosti, konjeniških spomenikov, portretov, doprskih kipov ter številnih okrasnih drobnarij za domačo uporabo in nakit. Ruski tiskarji so galvanoplastiko že leta 1839 uporabljali v tiskarstvu za tiskanje državnih dokumentov. Med prvimi galvanoplastično izdelanimi javnimi plastikami je ducat 6 metrov visokih pozlačenih angelov v notranjosti kupole katedrale sv. Izaka v Sankt Peterburgu (**slika 2**).⁹ Tudi drugje po Evropi in svetu je kmalu nastala cela vrsta javnih plastik, za katere danes niti ne pomislimo, da sploh niso ulite v bron. Tak je na primer

3 Postopek so razvili in uporabljali v znani birminghamski tovarni Elkington & Co.

4 Tehnika je kmalu izpodrinila stoletja staro pozlato v ognju.

5 V znak priznanja za to je od ruske vlade prejel 25.000 rubljev.

6 Polni naslov se glasi: *Die Galvanoplastik, oder das Verfahren cohärentes Kupfer in Platten oder nach sonst gegebenen Formen, unmittelbar aus Kupferauflösungen auf galvanischen Wege zu produciren*. Eggers, Sankt Petersburg (1840). Dostopno tudi na spletu: <https://archive.org/stream/diegalvanoplast00jacogoog#page/n7/mode/2up> (junij 2018).

7 Že leta 1841 (in kasneje v številnih ponatisih) v Londonu npr. knjiga Charlesa W. Walkerja *Electrotype Manipulation: the theory and plain instructions in the art of working in metals by precipitating them from their solutions, through the agency of Galvanic or voltaic electricity*. Dostopno tudi kot e-knjiga na spletu: https://books.google.si/books?id=DU9NbAFTZt0C&pg=PP7&hl=sl&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false (junij 2018).

8 Dinamo, primeren za industrijsko proizvodnjo, so neodvisno drug od drugega odkrili in konec leta 1866 oz. januarja 1867 patentirali Samuel Alfred Varley, sir Charles Wheatstone in Werner von Siemens. <https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamo> (junij 2018)

9 Verjetno prvi sploh. Katedralo so sicer gradili 40 let. Graditi so jo začeli pod carjem Aleksandrom I. (1818), dokončali pa pod Nikolajem I. (1854), ki je bil navdušen nad novo galvanoplastično tehniko in njen velik podpornik.



Slika 2: Notranjost kupole katedrale sv. Izaka v St. Peterburgu krasi dvanaest 6 metrov visokih pozlačenih angelov kiparja Josefa Hermanna (1800–1869). Kipi so verjetno sploh prvi primer arhitekturne plastike, izdelane z galvanoplastično tehniko. Debeli so le nekaj milimetrov in zato izjemno lahki glede na velikost, kar je bilo pri načrtovanju in gradnji kupole (1837–1841) velikega pomena.



Slika 3: Gutenbergov spomenik v Frankfurtu ob Majni.

Gutenbergov spomenik (**slika 3**) v Frankfurtu ob Majni, izdelan v letih 1854–1858. Tri figure v trojni naravni velikosti so bile v celoti izdelane v galvanoplastični tehniki, ki jo je po Jakobiju prevzel in izpopolnil nemški kemik in fizik Rudolf Christian Böttger (1806–1881).

Böttger je leta 1842 razvil tudi metodo nikljanja, leta 1852 pa galvanskega platiniranja in srebrenja stekla. Ti izumi so pripomogli k temi, da so v drugi polovici 19. stoletja kot gobe po dežju zrasle številne tovarne, ki so uporabljale galvanoplastiko. Med njimi je bila tudi danes predvsem po posodi in kuhinjskih pripomočkih znana tovarna WMF (Württembergische Metallwarenfabrik). Po nakupu tovarne *Kunstanstalt für Galvanoplastik München* (tovarne, specializirane za izdelavo galvanoplastičnih kipov za krašenje stavb, vodnjakov, nagrobnikov in vrtov) leta 1890 je WMF postala ena pomembnejših tovarn s tovrstno ponudbo. Tehniko so močno izpopolnili in v dvajsetih letih 20. stoletja so na veliko

reproducirali tako velika in pomembna bronasta dela italijanske renesančne umetnosti (npr. velika rajska vrata Lorenza Ghibertija s firenškega baptisterija) kot manjše figure angelov in druge skulpture tedaj znanih kiparjev, ki jih še danes lahko vidimo na številnih pokopališčih in v parkih (**slika 4**). V Nemčiji in drugod po svetu so jih prodajali po katalogu, v katerih so bile slike posameznih del, označene s kataloškiimi številkami. Poleg velikega števila različnih skulptur je bilo mogoče po želji izbrati tudi njihovo velikost (mavčne modele za izdelavo kipov so pomanjševali ali povečevali s pomočjo kopirk), različne dodatke ali ozadja k figuram, denimo stebre, križe in podobno ter tudi vrsto oz. barvo patine. Za vsako velikost in varianto posameznega dela so bile v tabelah navedene tudi ustrezne cene. Uporabljali so dve metodi, in sicer votlo galvanoplastiko (nem. *Hohlgalvanoplastik*) in jedrno galvanoplastiko (nem. *Kerngalvanoplastik*). Pri prvi so po originalu najprej izdelali negativ oz. mavčni kalup ali več

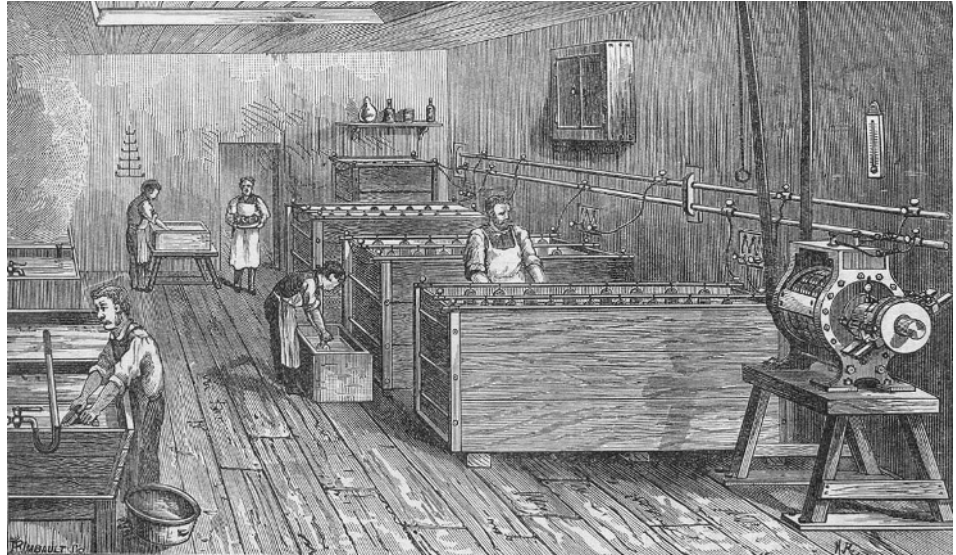


Slika 4: Galvanoplastični angel, izdelan po modelu kiparja Raimunda Liebhaberja, na pokopališču Berlin Schöneberg III (WMF, Abteilung für Galvanoplastik, Geislingen an der Steige, 1903).



Slika 5: Harmonija kiparja Charlesa Gumeryja (1827–1871). Ena od njegovih dveh 7,5 m visokih pozlačenih galvanoplastičnih plastik (druga je Poezija), ki z leve in desne krasita fasado palače Garnier (stavbe pariške opere), zgrajene v letih 1861–1871.

manjših kalupov pri zaprtih ali bolj kompliciranih oblikah. V ta namen so uporabili naravni kavčuk (*gutaperča*), mavec ali klej. V novejšem času se v ta namen največ uporabljajo različne umetne silikonske gume.¹⁰ Kalup so naredili prevoden z nanosom grafita v prahu, za nanos bakra pa so večinoma uporabljali kopeli iz bakrovega sulfata in žveplove kisline. Posamezne dele so sestavili skupaj s kositrom ali mehkim lotom, stike zbrusili in obdelali, cele figure nato spolirali in dodatno v celoti na tanko površinsko galvansko pobakrili. Tako so izdelali tudi figure v dvojni ali trojni človeški velikosti, največji reliefi pa naj bi bili visoki celo 17 metrov. Galvanoplastične figure na pariški operi (ki jih sicer ni izdelal WMF) so visoke več kot 7 metrov (**slika 5**). Pri drugi metodi, t. i. jedrni galvanoplastiki, so najprej izdelali mavčno kopijo originala,



Slika 6: Tiskarsko podjetje D. van Nostranda v New Yorku v 19. stoletju. Nikljanje z uporabo elektrike, proizvedene z dinomom.

ki so jo pred strjevanjem utrdili z vstavljanjem železnih palic, po strditvi in izsušitvi mavca pa dodatno še impregnirali, večinoma z mešanico kolofonije in parafina. To je bilo treba narediti zato, da kisli elektrolit ne bi prodril v mavčno maso in jo poškodoval. Z grafitom v prahu so površino mavca naredili elektroprevodno, nato pa galvansko nanесли plast bakra. Ta plast je bila zaradi podpore mavčnega jedra lahko precej tanjša kot pri votli galvanoplastiki. Glede na velikost figure (predmeta) je bila običajno debela le 0,3–0,7 mm, stene figur (predmetov) pri votli galvanoplastiki pa so bile, odvisno od velikosti, debele 3–8 mm. Galvanoplastika ni bila uporabna le za kopiranje figur, spomenikov in raznih muzejskih predmetov, že od vsega začetka je bila to tehnika, ki so jo posvojili v tiskarstvu za repliciranje in utrjevanje tiskarskih plošč (**slika 6**), hitro pa je našla pot tudi v številne druge industrijske panoge, npr. za izdelavo preciznih orodij v vojaški industriji, zobni protetiki ali izdelavi gramofonskih

plošč. Danes se galvanoplastični postopki uporabljajo na številnih področjih izdelave predmetov vsakodnevne potrošnje, pohištvenega okovja, embalaže, nakita, elektronike, v avtomobilski industriji in na številnih drugih področjih.

3. Osnovne značilnosti galvanoplastike

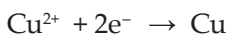
Z izrazom galvanoplastika na splošno označujemo metodo nanašanja kovine na kovinsko ali drugače naravno ali umetno pripravljeno prevodno površino s pomočjo elektrokemičnih procesov. Objekt, ki ga želimo prekriti s kovino (pobakriti, pozlatiti, posrebiti ...), potopimo v raztopino (elektrolit), v kateri so raztopljene soli kovine, ki jo želimo nanesti. Elektroprevodni predmet (kalup) priključimo na negativni pol izvora enosmernega električnega toka. Predmet s tem postane katoda, električni tok pa je sklenjen s priključitvijo anode (običajno iz kovine, ki jo

¹⁰ Za izdelavo kalupa v silikonskem kavčuku glej Priročnik, pogl. 10.4 Tehnika izdelave kopij z uporabo kalupov in odlivanja, avtor M. Pflaum.

nanašamo) na pozitivni pol. V bakrovem sulfatnem elektrolitu, ki vsebuje bakrov sulfat, raztopljen v razredčeni žvepleni kislini, osnovne sestavine disociirajo oz. razpadejo na pozitivno in negativno nabite ione (katione in anione). Ti se prosto in neodvisno drug od drugega gibljejo po elektrolitu, ki je zaradi tega električno prevoden (slika 7). V manjši meri disociirajo tudi molekule vode:



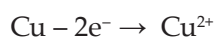
Razlika v napetosti povzroči, da pozitivno nabiti ioni (kationi) migrirajo proti katodi, negativno nabiti anioni pa proti anodi. Na površini katode se pozitivno nabiti ioni bakra nevtralizirajo z elektroni s katode, tako da nastanejo atomi bakra:



Atomi bakra se povežejo s površino katode in postanejo del njene kristalne mreže. Katoda privlači tudi vodikove katione, vendar se bakrovi ioni zaradi razlike v elektrokemijskem potencialu izločijo pred vodikovimi (tabela 1). Pri zadostni napetosti se vodikovi atomi ob katodi večinoma izločijo kot plin, manjši del pa se jih lahko ujame v kristalno mrežo. Dejavnik, ki določa, kako močno se mehurčki plina držijo površine katode, je kot med površino vodikovega mehurčka in katodo. Če je kot majhen, je sila majhna in mehurček se z lahkoto sprosti, če je kot večji, je tudi sila privlaka večja in mehurčki se lažje ujamejo v kristalno mrežo, s tem pa se močno poveča možnost za nastanek porozne (krhke) površine kovinskega nanosa. Zaradi tega v elektrolit pogosto dodamo snov

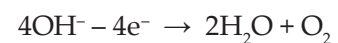
(ang. *wetting agent*), ki zmanjša kot dotika in olajša sproščanje plina.

Toda proces izločanja kovinskih ionov na površino katode je precej bolj kompleksen, kot je bilo opisano. Odvisen je od številnih drugih (pod)procesov in spremenljivk. V vodnih raztopinah soli tvorijo hidratirane kovinske katione.¹¹ V procesu izločanja na katodo se morajo kationi zato najprej »osvoboditi« vodnih molekul, kar se v več stopnjah zgodi v t. i. Helmholtzevem dvojnem pasu pred katodo. Negativno nabiti ioni OH^- in SO_4^{2-} potujejo proti anodi, kjer se nevtralizirajo. Bakrova anoda se v procesu elektrolize postopno raztaplja in v elektrolit oddaja enako količino bakrovih ionov, kot se jih nalaga na katodo:



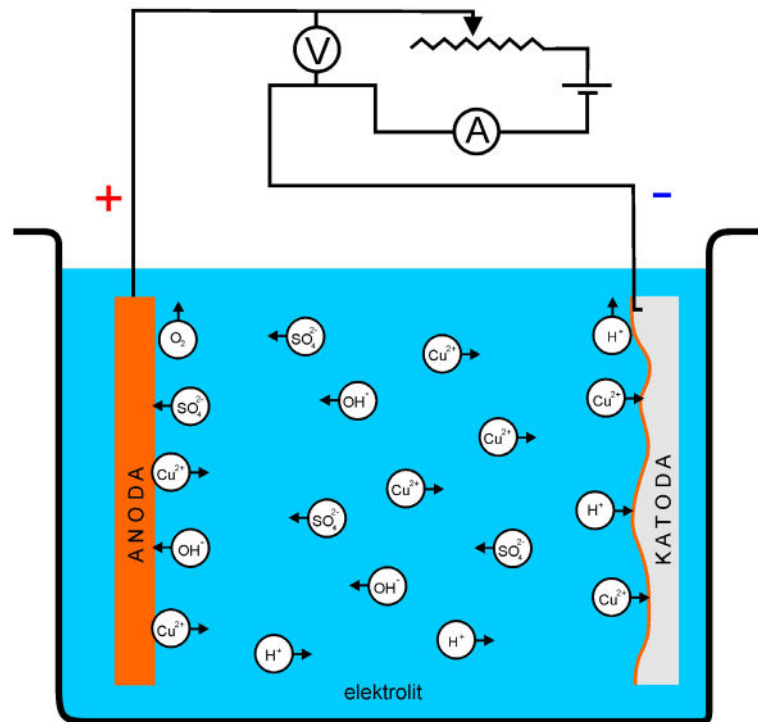
nevtralizacija hidroksilnih ionov pa

vodi do nastanka kisika:



Pri elektrolitskih procesih velja Faradayev zakon elektrolize. Masa (m) z elektrolizo na elektrodi izločene snovi je premo sorazmerna s preneseno elektrino.¹² Ker se ioni raznih raztopin razlikujejo po elektrini in po masi, se z enako količino elektrine izloči različna masa različnih snovi. Mase snovi, ki jih izloči elektrina 1 C (1 Coulomb = 1 As), so izmerjene in zbrane v tabelah elektrokemijskih ekvivalentov (tabela 2). Označimo jih s črko c in merimo v kg/C . Velja naslednje: masa iz elektrolita izločene snovi je premo sorazmerna z elektrokemijskim ekvivalentom določenega elementa, električnim tokom in časom trajanja elektrolize:

$$m = c \times I \times t$$



Slika 7: Osnovni potek galvanoplastičnega procesa v bakrovosulfatnem elektrolitu.

11 Na vsak bakrov ion se vežejo štiri molekule vode.

12 Izraz elektrina se večinoma uporablja v elektrotehnik, v fiziki pa električni naboj ali samo naboj. Označena je s črko Q . Naboj je mera za izdatnost električnega polja in ena temeljnih značilnosti snovi.

Enote so: m (kg), c (kg/C oz. kg/As), I (A), t (s). Glede na v tabeli navedeno vrednost za srebro (4,025) tako elektrina 1 C (1 Coulomb oz. 1 As) izloči 1,118 mg srebra:

$$4,025 \text{ kg/Ah} \times 10^{-3} / 3600 = 0,001118 \text{ g} = 1,118 \text{ mg srebra}$$

Ob 10-kratni količini elektrine se bo izločila 10-kratna količina kovine.¹³ Ekvivalentna masa elementa je njegova atomska teža, deljena z valenco. Za enovalentno srebro je ta vrednost 107,88 kg (kilogramatom srebra), za dvovalentni baker pa 31,8 kg (kilogramatom bakra ulomljeno z 2 oz. 63,6 kg/2). Ker se z elektrino 1 C na katodo nanese 0,0011182 g srebra, je potrebna elektrina za nanos ekvivalentne atomske teže srebra v gramih enaka 107,88 / 0,0011182 oz. 96.485,339 C mol⁻¹ (zaradi lažjega računanja pogosto zaokroženo na 96.500 ali 96.000 C). Ta količina elektrine je znana pod imenom Faradayev naboj ali Faradayeva konstanta. Lahko jo izrazimo tudi kot 26,8 Ah/mol (96500/3600) ali z 1,1 A-dne. Včasih je namreč priročno, da si zapomnimo, da za nanos ekvivalentne teže določenega elementa v gramih potrebujemo 1,1 A-dne.

Pri galvanoplastiki je pomembnih še več drugih dejavnikov. Zelo pomemben je podatek o izkoristku toka za nanos kovine v dani kopeli. Pri kisljih bakrovih kopelih je izkoristek skoraj 100-odstoten, pri alkalnih se giblje med 40 in 90 %. Pri nekaterih drugih kopelih, denimo za nanašanje kroma, se vrednosti izkoristka lahko gibljejo celo samo od 10 do 20 %. Drugi pomemben faktor je sama koncentracija in razporeditev ionov v kopeli. Tudi če imamo v kopeli enako število bakrovih ionov, ki se sprostijo z anode in odložijo na katodo in je torej celotna količina v ravnovesju, pa se tik ob katodi zaradi nalaganja njihova

koncentracija lokalno zmanjša. Da bi se izognili temu lokalnemu osiromašenju in zagotovili čim bolj enakomeren nanos kationov, moramo elektrolit mešati. Na izkoristek vplivajo tudi drugi pojavi, kot je polarizacija ob anodi in katodi (anoda zaradi toka postaja bolj katodna, bolj negativna, katoda pa bolj anodna, bolj pozitivna). Rezultat je zmanjšanje potenciala oz. napetosti med elektrodama, s tem pa se zmanjša tudi jakost toka. Nastane nekakšna bariera med elektrodo in elektrolitom. Preseči jo je treba z dovolj veliko napetostjo, ki mora biti večja od t. i. polarizacijske napetosti.

Pri galvanoplastičnem nanosu ni toliko pomembna sama jakost (enosmernega) toka, kot je pomembna jakost na enoto površine, denimo A/dm². Optimalne vrednosti toka na enoto površine so pri različnih vrstah kopeli lahko zelo različne, vedno pa morajo biti v določenih okvirih (ne prenizke ne previsoke), če želimo zagotoviti optimalen nanos kovine na katodi. Da bi lahko izračunali potrebno jakost toka, moramo poznati površino anode in površino katode. Če je npr. površina anode 5 dm², katode pa 10 dm² in med njima teče tok 5 A, potem je gostota toka na anodi 5/5 oz. 1 A/dm², na katodi pa 5/10 oz. 0,5 A/dm². Na ta način lahko izračunamo potrebno jakost toka glede na površino, ki jo želimo prekriti s kovino. Pogosto pa je zaradi reliefnih in oblikovnih značilnosti kalupa težko z gotovostjo oceniti dejansko površino katode. V takem primeru si lahko pomagamo posredno z nastavitvijo prave napetosti, pri čemer uporabimo Ohmov zakon:

$$U = I \times R$$

ki definira razmerje med napetostjo, tokom in uporom. Če v kopel najprej potopimo katodo (kalup) z

znano površino, lahko izračunamo potrebno jakost električnega toka, jo nastavimo in nato odčitamo napetost na voltmetru. Nato odstranimo katodo z znano površino, v kopel potopimo katodo (kalup) z neznano površino in napetost nastavimo na enako vrednost, kot smo jo prej odčitali. Tako bo tudi jakost toka na površino enaka, kot smo jo nastavili za katodo z znano površino, seveda pod pogojem, da uporabimo isto (enako veliko) anodo in da tudi razdalja med anodo in katodo ostane enaka.

Kot že omenjeno pri Faradayevem zakonu, je masa oz. debelina nanosa odvisna od količine elektrine, ki je pretekla skozi kopel (elektrolit).

Debelino nanosa lahko izračunamo po formuli:

$$d = \frac{c \times I \times t \times \eta}{P \times \rho \times 60}$$

težo pa po formuli:

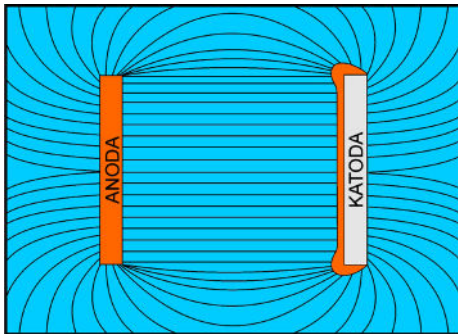
$$G = \frac{c \times I \times t \times \eta}{6000}$$

pri čemer je: d = debelina v μm, c = elektrokemijski ekvivalent v g/Ah, I = jakost toka v A, t = čas v min, η = izkoristek toka na katodi v %, P = površina v dm², ρ = gostota v g/ml, G = teža v g, 60 in 6000 = konstanti, prilagojeni glede na uporabljene enote.

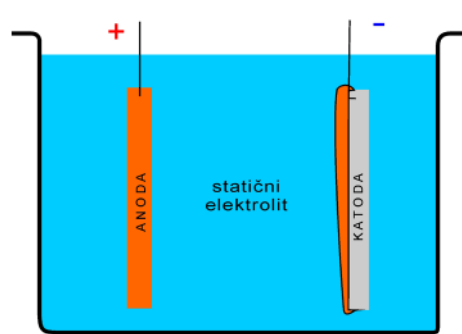
Čas, potreben za določeno debelino nanosa, lahko hitro izračunamo tudi po tabeli (**tabela 2**), v kateri je prikazano, koliko elektrine je potrebne za določeno debelino nanosa. Vidimo lahko, da za 0,1 mm debel nanos bakra potrebujemo 7,5 Ah/dm². Pri toku 1 A/dm² mora torej galvanski postopek trajati 75 ur, če želimo doseči debelino nanosa 1 mm.

Razporeditev kovine oz. zmožnost,

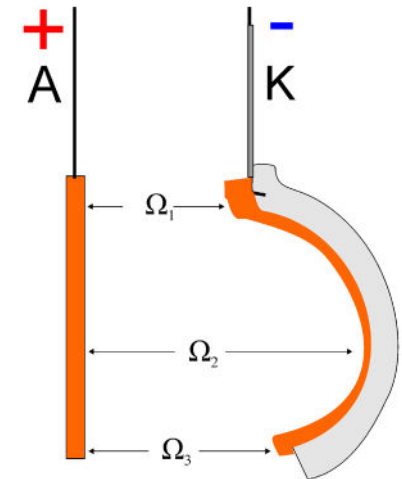
¹³ Ni pomembno, ali pri tem tok 1A teče deset sekund ali tok 5A dve sekundi.



Slika 8: Elektromagnetno polje oz. silnice med anodo in katodo (pogled z vrha kopeli).



Slika 9: Razporeditev nanosa kovine pri statičnem elektrolitu.



Slika 10: Razlika v debelini nanosa pri statičnem elektrolitu zaradi upora ob prehodu ionov skozi elektrolit pri večji ali manjši razdalji med anodo in katodo.

da se razporedi in prekrije katodo, je odvisna od elektromagnetnih sil, ki nastanejo med anodo in katodo, ko med njima teče istosmerni tok. Katoda in anoda morata biti postavljeni v sredino kopeli druga nasproti druge. Ker so na vogalih in robovih elektromagnetne silnice zgoščene, je tudi nalaganje kovinskih ionov na teh delih večje, s tem pa je debelejši tudi nanos (**slika 8**). Neenakomeren nanos nastane tudi, kadar galvanizacija poteka v mirujočem elektrolitu. Koncentracija lažjih vodikovih ionov je večja bolj proti vrhu kopeli, težjih sulfatnih pa proti dnu. V zgornjem delu je tako prevodnost elektrolita večja (stopnja migracije vodikovih ionov je petkrat večja od sulfatnih in desetkrat večja od bakrovih), posledično pa je tudi nanos bakra na kalup v zgornjem delu kopeli zato debelejši (**slika 9**). Razlika nastane tudi, če uporabimo reliefni kalup, pri katerem so nekateri deli katode bližji anodi kot drugi deli. Ker obstaja v elektrolitu določena upornost na poti ionov, bo ob daljši poti zaradi zmanjšanja potenciala nanos kationov manjši, ob krajši poti pa večji, kar posledično pomeni tanjšo ali debelejšo plast nanosa (**slika 10**).

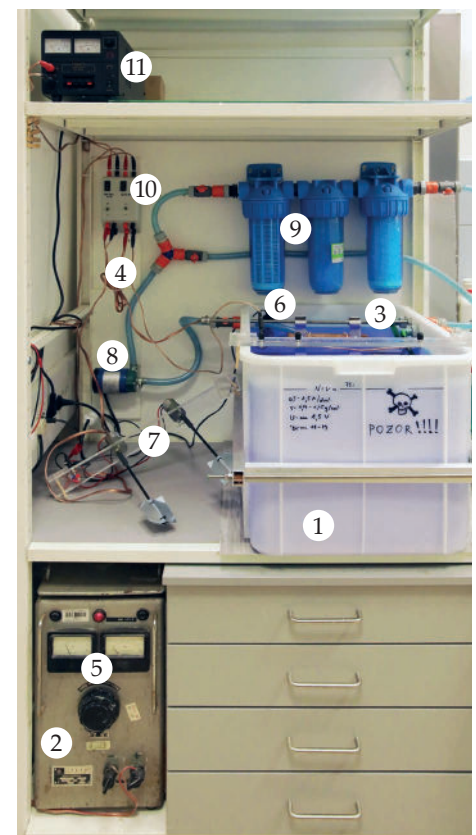
Zelo pomemben podatek je tudi, pri kateri temperaturi v danem elektrolitu proces galvanizacije najbolj optimalno poteka. Pri bakrovih sulfatnih kopelih je

to običajno sobna (20–25 °C) ali nekoliko povišana temperatura (25–50 °C), pri drugih je lahko višja ali tudi nižja. Pri nekaterih cianidnih kopelih pri pozlati je za optimalen nanos zlata treba elektrolit segreti na 70–90 °C.

4. Oprema za muzejsko galvanoplastiko

Za kontrolo in izvedbo muzejske galvanoplastike potrebujemo (**slika 11**):

- primerno kad oz. posodo (1),
- dovolj močan (stabiliziran) vir enosmernega električnega toka (2),
- palice, na katere obesimo katodo in anodo in ju priključimo na vir napetosti (3),
- dovolj debele bakrene žice za priklop anode in katode (4),
- voltmeter in ampermeter (5),
- akvarijski grelec v steklenem ohišju (6),
- mešalnike (7) za mešanje elektrolita z ločenim napajalnikom (11),
- filter in povezovalne cevi (9),
- razdelilnik toka s stikali in varovalkami (10),
- drobno opremo: termometer, hidrometer (areometer) in laboratorijski pribor za kontrolo elektrolita.



Slika 11: Osnovno opremo za muzejsko galvanoplastiko si lahko pripravimo in sestavimo sami.

Izbira primerne posode oz. kadi je prvi korak pri izbiri opreme za galvanoplastiko. Upoštevati je treba več dejavnikov: velikost kadi glede na velikost predmetov, ki jih nameravamo izdelovati, mehansko odpornost na udarce in pritisk tekočine ter kemično in toplotno odpornost glede na vrsto elektrolita, ki ga nameravamo uporabiti. Manjše (bolj laboratorijske) posode za nekaj litrov elektrolita so lahko iz stekla, pleksi stekla, porcelana ali debelejša plastike, pri večjih volumnih pa se najboljše obnesejo plastične posode iz PVC ali polipropilenske plastike, ki jih moramo po potrebi morda ojačati s kovinskim profilom (**slika 11: 1**). Za večje posode (100–150 litrov ali več) je dobro, da so z zunanje strani še dodatno v celoti ojačane z armiranim poliestrom. Še večje (višje) kadi je zaradi varnosti najboljše izdelati iz kovine in jih v notranjosti obleči ali prevleči s plastiko. Pred iznajdbo plastičnih mas, v drugi polovici 19. stoletja in še kasneje, so bile pogosto v uporabi lesene kadi, neredko oblečene v svinec.

Vir električnega toka je lahko akumulator z dovolj veliko kapaciteto, iz praktičnih razlogov pa je veliko boljše izbira stabiliziran usmernik z možnostjo zveznega nastavljanja napetosti 0–25 V in zagotavljanja toka vsaj 5–10 A. Če usmernik nima primernega oz. dovolj natančnega amper- in voltmetra, instrumenta v tokokrog vgradimo posebej (**slika 7**). Sam sem »recikliral« napajalnik odslužene analogne telefonske centrale (**slika 11: 2**). Ta napajalnik sicer nima stabiliziranega toka, je pa dovolj močan, ima že vgrajena dovolj natančna instrumenta (**slika 11: 5**) in se starosti navkljub za potrebe muzejske galvanoplastike odlično obnese.

Nosilni palici za elektrode sta lahko leseni ali plastični, lahko pa tudi kovinski, da ju lahko priključimo na vir napetosti, nanju pa nato obesimo katodo in anodo (**slika 11: 3**). Montirati ju moramo tako, da vsaj eno lahko premikamo in tako nastavimo najprimernejšo razdaljo med obema. Sam sicer za nosilce kalupa (katode) najraje uporabljam steklene plošče ali nosilne palice iz plastike ali nerjavnega jekla, za napajanje pa uporabljam ločene žice. Zelo pomembno je, da so kontakti tako na anodi kot na katodi močni in čisti (neoksidirani). Ker pri večjih predmetih v tokokrogu lahko tečejo relativno veliki tokovi, včasih tudi po več dni, je zelo pomembno, da uporabimo dovolj debele bakrene žice. Oksidirani kontakti ali pretanke žice lahko povzročijo pretirano gretje, znižanje toka med anodo in katodo in posledično slab nanos kovine. V izjemnih primerih lahko pride tudi do kratkega stika, povečanja toka in posledično požara, zato je zelo priporočljivo, da v tokokroge vgradimo tudi ustrezne varovalke (**slika 11: 10**). Za zagotavljanje varnejšega napajanja pri dolgotrajnih nanosih lahko s pomočjo konektorjev na katodo in anodo priključimo tudi dodatne žice.

Ker se v delavnici podnevi in ponoči ali v različnih letnih časih spreminja temperatura prostora, je dobro, da v kad vgradimo akvarijski grelec in termostat nastavimo tako, da se (vsaj med potekom galvanizacije) konstantno vzdržuje najbolj optimalna delovna temperatura, pač glede na vrsto uporabljenega elektrolita (**slika 11: 6**).

Mešanje elektrolita, ki je potrebno iz že navedenih razlogov, zagotovimo lahko na več načinov. Najpreprostejši je, da namestimo

ena ali dva mala modelarska elektromotorja z reduktorji hitrosti, na katera na daljši palici namestimo mešalne lopatice, ki tekočino mešajo in obenem usmerjajo z dna proti vrhu kopeli (**slika 11: 7**). Primerne so na kisline in baze odporne palice, ki se uporabljajo v modelarstvu (karbonske, ABS ...). Motorja priključimo na ločen vir enosmerne napetosti (**slika 11: 11**), ki ga lahko reguliramo, da dosežemo primerne obrate. Ti morajo biti relativno majhni (50–60/min), sicer se nam lahko zgodi, da se prosto viseče elektrode premaknejo, lahko pa pride tudi do povečanega mešanja anodne usedline in s tem bolj grobe površine nanosa. Modelarski motorji imajo običajno veliko višje obrate, kot so primerni za galvanoplastiko, zato nabavimo take, ki imajo vgrajene reduktorje. Mešanje elektrolita lahko dosežemo tudi z akvarijsko črpalko, ki mora biti odporna na kisline in luge (**slika 11: 8**) in ima možnost regulacije pretoka. V danem primeru gre za črpalko, priključeno na 220-voltno izmenično napetost, regulira pa se z regulatorjem na stikalu. Elektrolit pri tem zajemamo pri dnu posode, vračamo pa na vrhu. Istočasno ga črpamo skozi filter in s tem tudi čistimo.¹⁴ Filter ima v danem primeru tri prekate, prvega za filtriranje bolj grobih delcev, drugega za filtriranje bolj finih delcev in tretjega z aktivnim ogljem za odstranjevanje organskih nečistoč. Iz posameznih filtrirnih enot so bili vsi kovinski (navojni) deli odstranjeni. Tudi vsi drugi deli v obtoku elektrolita so iz plastike in neobčutljivi na kislino (**slika 11: 9**).

14 Marsikje se za mešanje elektrolita uporabljajo tudi naprave, ki za mešanje uporabljajo stisnjeni zrak.

5. Izbira in priprava elektrolita za muzejsko galvanoplastiko

Prvi elektroliti za galvansko nanašanje bakra so bili pripravljene iz bakrovega sulfata in žveplene kisline, ki so jih z leti izpopolnjevali in jim dodajali različne dodatke za izboljšanje procesa nalaganja bakra. Ker taka sestava kopeli za določene namene ni bila primerna (npr. za direktno nanašanje bakra na jeklo ali cink), so razvili še celo vrsto drugih kopeli, tako kislih kot bazičnih: fluoroboratne (glavni sestavini sta $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ in HBF_4), pirofosfatne (Cu , P_2O_7 , NH_3), alkansko sulfonatne (Cu , $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$, alkansko sulfonska kislina),aminske ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) in cianidne z natrijevim ali kalijevim cianidom (CuCN , NaCN , Na_2CO_3 ali CuCN , KCN , KOH).

Za muzejsko kopistiko je povsem primerna osnovna bakrova sulfatna kopel z žvepleno kislino. Stroški materiala in priprave so relativno nizki, hitrosti nanosa pa dokaj visoke. Bakrov sulfat je tudi manj strupen in nevaren za delo kot bakrov cianid. Ko kopeli ne potrebujemo več ali je preveč kontaminirana za nadaljnje delo, jo je tudi veliko lažje nevtralizirati in zavreči kot cianidne kopeli in je tako za okolje potencialno veliko manj nevarna.

Obstaja cela vrsta različnih receptov za sestavo kisle bakrove sulfatne kopeli. Bakrov sulfat zagotavlja bakrove ione, za dober nanos pa je potrebna še žveplena kislina. Razmerja v različnih receptih se večinoma gibljejo v naslednjih okvirih:

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$: od 150 do 250 g/l

H_2SO_4 : od 40 do 120 g/l

Spreminjanje količin bakrovega sulfata nima večjega vpliva na kakovost nanosa, povečana količina kisline pa ustrezno poveča prevodnost elektrolita in obenem povzroči tudi bolj grob nanos. Že zelo zgodaj so ugotovili, da se zrnatost nanosa (še posebej v kislih kopelih) zelo zmanjša, če se v elektrolitsko kopel v zelo majhnih količinah dodajo določene organske (proteinske) spojine, npr. klej, želatina, jajčni beljak, sladkor (dekstroza), fenol (karbolna kislina) ali ureja. Do leta 1930 so tako (večinoma na empirični osnovi) predlagali celo vrsto najrazličnejših dodatkov.

Eden od možnih receptov za sestavo elektrolita¹⁵ je tak:

- destilirana ali demineralizirana voda: 1000 ml
- modra galica ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$): 200 g
- koncentrirana žveplena kislina (H_2SO_4): 50 g
- ureja ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$): 0,1 g
- etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 5 g

Dobro je, da je modra galica kar najbolj čista, ni pa treba, da je analitsko čista. Bistveno cenejša tehnična modra galica je povsem primerna.¹⁶ Modra galica mora vsebovati najmanj 24,9 % bakra, ne sme pa vsebovati kromatov, nitratov in raznih organskih sestavin. Za nikelj je omejitev pod 0,3 %, za železo pod 0,075 % in za kloride pod 0,2 %. Modro galico zato raztopimo v vreli vodi, ki ne vsebuje kloridov (uporabimo destilirano ali demineralizirano vodo; če ne vsebuje nečistoč, prahu ali plesni,

je dobra tudi voda, ki se nabere v klimatskih ali razvlaževalnih napravah). Ko se bakrov sulfat raztopi, elektrolit prefiltriramo in pustimo, da se ohladi na sobno temperaturo. Nato med mešanjem počasi dodamo žvepleno kislino, urejo in čisti (nedenaturalizirani) etanol. Med mešanjem elektrolita moramo biti zelo pozorni. Vedno kislino zamešamo v elektrolit, nikoli obratno, sicer lahko pride do burne reakcije in posledično zelo nevarnih poškodb.

Dodatek ureje je majhen, vsega 1 g na 10 litrov elektrolita, a zelo pomemben. Vpliva na orientacijo kristalov bakra in generira bistveno bolj fin (manj zrnat) nanos, kot če ureje ne bi uporabili. Ureja vpliva tudi na mehanske lastnosti bakra. Že minimalno povečanje z 0,1 na 0,4 g/liter elektrolita namreč poveča krhkost in trdoto nanosa bakra za kar 70 %, zato jo je treba dozirati zelo previdno. Alkohol v danem primeru deluje kot omočilni element (ang. *wetting agent*), ki prav tako vpliva na bolj fino nanašanje bakra in lažje odvajanje mehurčkov vodika s katode. Elektrolit je primeren za delo pri sobni temperaturi (20–25 °C), priporočljivo pa je, da je temperatura pri nanašanju čim bolj konstantna. Ker pri debelejših nanosih postopek lahko traja tudi več dni, je za izenačenje razlik med dnevnimi in nočnimi temperaturami priporočljivo uporabiti primerno nastavljen akvarijski grelec. Gostota kopeli je ok. 1,15 g/ml, optimalna jakost toka za nanos bakra na katodo pa 0,5–1,5 A/dm². Pri manjših jakostih toka je nanos nekoliko bolj fin kot pri večjih.

¹⁵ Po knjigi *Electrotyping* E. B. Larsena ga uporabljam tudi sam.

¹⁶ Čeprav zelo poceni, pa za pripravo elektrolita ni primerna modra galica, ki se uporablja v poljedelstvu (vinogradništvu) za škropljenje, saj vsebuje veliko preveč (tudi topnih) nečistoč, ki lahko močno negativno vplivajo na elektrolitski proces in se jih samo s filtracijo ne da odstraniti.

Vzdrževanje in preverjanje elektrolita

Razlog za analiziranje elektrolita ni v tem, da bi natančno izračunali njegovo sestavo, pač pa v tem, da ugotovimo, ali je pri daljši, vsakodnevni ali občasni uporabi njegova sestava še vedno v okvirih, ki zagotavljajo kar najboljše rezultate. Zelo koristno je, da že takoj na začetku na sami posodi s črto označimo ali vsaj izmerimo višino sveže pripravljene elektrolita. Nivo se namreč zaradi izhlapevanja vode sčasoma zniža, s tem pa se poveča koncentracija sestavin. Z oznako na posodi lahko hitro preverimo, ali se je nivo znižal in za koliko ter koliko destilirane vode je treba dodati.¹⁷ Čeprav kisli bakrov elektrolit ni posebej dovzeten za onesnaženje, pa do tega vseeno lahko pride zaradi prahu ali organskih snovi, ki zaidejo vanj iz zraka, okolice, s kalupa ali z anode. Že zelo majne količine antimona (0,02 g/l) ali arzena z ne dovolj čiste anode lahko povzročijo grobo zrnat in zelo krhek nanos bakra. Kadar kopeli ne uporabljamo, je nujno, da kad pokrijemo. Na površini se sčasoma lahko nabere tudi tanka plast plesni, ki se v postopku galvanizacije z mešanjem lahko zanese na kalup in s tem moti proces nalaganja bakra. V elektrolitu se lahko nabere tudi anodna usedlina, večji delci bakra in druge nečistoče, zato je nujno, da kopel redno filtriramo. Pri izbiri črpalke moramo biti posebej pozorni na to, da je odporna na kisline in da ima zadostno kapaciteto pretoka (ok. 150–300 l/h). Dobro je, da imamo vsaj dva filtra, enega za odstranjevanje mehanskih nečistoč in večjih trdih delcev in drugega z aktivnim ogljem za nevtraliziranje organskih nečistoč. Tudi pri izbiri

filtrirnih posod moramo biti posebej pozorni, da npr. navojni deli ne vsebujejo kovin (medenina in podobno), saj bi jih kislina lahko razžrla, elektrolit pa bi zaradi tega stekel iz kadi v delovni prostor, to pa bi bilo lahko zelo nevarno.

Za doseganje kakovostnih rezultatov je potrebna redna kontrola elektrolita, ne le takrat, ko so spremembe v nanosu in napake že vidne in očitne. Pri vsakodnevem delu kontrolo izvajamo najmanj enkrat na 14 dni, če kopel uporabljamo redkeje in s presledki, pa po potrebi. Za ugotavljanje vsebnosti bakra v kopeli imamo na voljo več metod. Najenostavnejša metoda je merjenje gostote, še posebej če elektrolit sestavljata le dve glavni komponenti, v našem primeru modra galica in žveplena kislina. S potopnim areometrom za tekočine, težje od vode, izmerimo gostoto elektrolita. Običajno je gostota označena v g/cm³ pri določeni temperaturi ali v Bauméjevih stopinjah. Ko izmerimo gostoto elektrolita, lahko iz tabele enostavno ugotovimo, koliko modre galice in žveplene kisline vsebuje elektrolit (tabela 3).

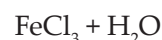
Posebej lahko količino žveplene kisline in modre galice oz. bakra določimo s titracijo,¹⁸ tj. z dodajanjem reaktanta, dokler ne dosežemo ravnotežne točke oz. spremembe barve indikatorja. Iz količine in koncentracije reaktanta nato lahko izračunamo vsebnost kisline oz. modre galice.

Določanje kislosti

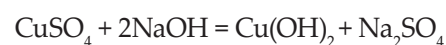
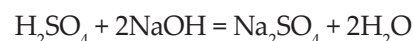
1. primer

Postopek z raztopino železovega(III) klorida in natrijevega hidroksida. S

pipeto odvezamo 10 ml elektrolita in ga v stekleni posodi z destilirano vodo razredčimo skupno na 200 ml. Med mešanjem dodamo nekaj kapljic raztopine železovega klorida. Raztopino nato titriramo z 1 N raztopino natrijevega hidroksida, dokler ne dobimo enakomerno motnega videza.



reakcija:



Poraba NaOH je a ml. Količino kisline v elektrolitu nato izračunamo po formuli:

$$a \times 4,99 = \text{g/l H}_2\text{SO}_4$$

Če smo npr. porabili 10 ml 1 N NaOH, pomeni, da imamo v elektrolitu 10 × 4,99 oz. 49,9 g H₂SO₄. Stanje je zadovoljivo, saj je v elektrolitu le malenkost manj kisline od prvotne količine (50 g/l).

2. primer

Kot barvni indikator lahko namesto železovega(III) klorida uporabimo tudi metiloranž, ki se v kisli bakrovi kopeli pri titriranju z natrijevim hidroksidom iz vijolične spremeni v zeleno barvo.

Vzamemo 10 ml elektrolita, ga razredčimo na 25 ml in dodamo nekaj kapljic barvila metiloranž. Nato titriramo z 0,5 N NaOH in izmerimo porabljeno količino. Denimo, da smo ga porabili 15 ml, in izračunamo:

$$15 \text{ (ml)} \times 0,5 \text{ (N)} / 10 \text{ (ml)} = 0,75 \text{ N H}_2\text{SO}_4$$

$$0,75 \times 49 = 36,75 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$$

¹⁷ Nivo se sčasoma zniža tudi zato, ker pri vsakokratnem odstranjevanju kalupa iz kopeli na njem vedno ostane nekaj malega elektrolita. Z dolivanjem vode elektrolit tudi razredčimo, zato moramo občasno kontrolirati njegovo sestavo.

¹⁸ Titracija je primerna za kisle elektrolite, pri katerih je vrednost pH pod 2.

¹⁹ (= 1 mol/l oz. 23 + 16 + 1 = 40 g NaOH / liter vodne raztopine)

Z izračunom smo ugotovili, da imamo v elektrolitu 36,75 g H_2SO_4 na liter elektrolita. Ker je po receptu pravilna količina 50 g/l, moramo dodati 13,25 g H_2SO_4 . Količino potrebne kisline v ml izračunamo tako, da maso (težo) delimo z gostoto žveplene kisline (1,84 g/ml) in koncentracijo, ki je navedena na embalaži (npr. 96 %), ter pomnožimo s 100:

$$13,25\text{g}/1,84\text{ g/ml} \times 100/96 = 7,50\text{ ml/l}$$

Dodati moramo torej 7,5 ml kisline na liter elektrolita.

Določanje vsebnosti bakra

Postopek z raztopino natrijevega tiosulfata²⁰ in kalijevega jodida:

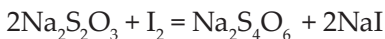
0,1 N raztopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$

6N H_2SO_4

10 % raztopina KI

1 % raztopina škroba

Reakcija:



S pipeto vzamemo 5 ml elektrolita in ga razredčimo s 100 ml destilirane vode. Raztopini dodamo 10 ml 6 N raztopine žveplene kisline in 10 ml raztopine kalijevega jodida. Pustimo pokrito 5 min, dodamo 2–3 ml raztopine škroba in med mešanjem titriramo z 0,1 N raztopino tiosulfata, dokler modra barva (jod in škrob) ne zbledi oz. se ne spremeni v rahlo rumen odtenek, kar je končna točka titracije. Količina porabljenega tiosulfata je a ml. Količino bakra nato izračunamo po formuli:

$$a \times 1,28 = \text{g/l Cu}$$

$$a \times 4,99 = \text{g/l CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$$

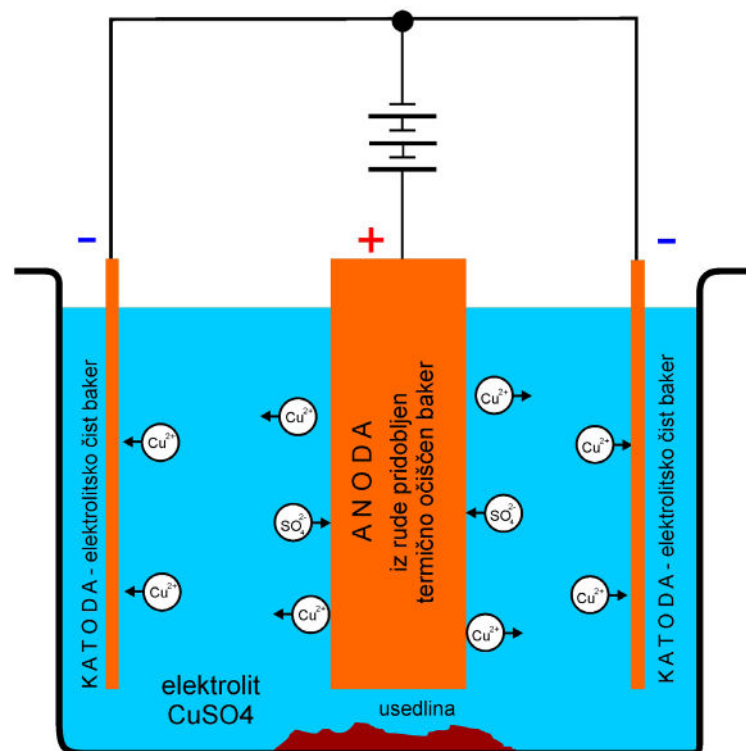
Nevtralizacija in odstranitev bakrovo-sulfatnega elektrolita

Bakrov kislisulfatni elektrolit je zelo stabilen in ga lahko uporabljamo daljši čas. Včasih se vseeno lahko zgodi, da pride do močnejšega onesnaženja elektrolita, ki nam ga s filtracijo ali kemičnimi sredstvi morda ne uspe ponovno usposobiti za delo. V tem primeru moramo elektrolit zavreči, enako tudi, če prenehamo z galvanoplastiko. Seveda pa elektrolita ne moremo preprosto izliti v kanalizacijo, temveč ga moramo prej nevtralizirati. To storimo tako, da iz raztopine najprej izločimo baker. Kot anodo vstavimo svinčeno ploščo, kot katodo pa ploščo bakra, npr. rabljeno bakreno anodo. Sprožimo galvanoplastični postopek in večina bakra se bo iz raztopine nabrala na katodi. Dobro mešanje elektrolita pospeši proces. Ko se je večina bakra nabrala na katodi, v raztopino dodamo železove opilke, na katere se veže

preostanek bakra. Žvepleno kislino nato nevtraliziramo z dodatkom 5-odstotne raztopine apna v vodi. Nevtralizirani elektrolit nato prefiltriramo, ostanek pa brez nevarnosti za okolje lahko zlijemo v odtok.

6. Oblika in sestava anode

V galvanoplastiki se večinoma uporabljajo bakrene anode, izdelane iz elektrolitskega bakra, tj. iz bakra, ki je bil po pridelavi iz rude dodatno elektrolitsko očiščen (slika 12) in ima zato zelo malo primesi (vsebnost Cu je 99,98 %). Anode iz ulitega in valjanega bakra so lahko pripravljene v celi vrsti oblik in velikosti, npr. kot plošče, palice, cevi, krogle ali granulat. Kupljen uliti baker včasih vseeno lahko vsebuje tudi nekoliko večji odstotek oksida (0,3–0,4 %), kar lahko moti proces in povzroča, da se z anode luščijo večji bakreni delci in nastaja več moteče anodne usedline. Zaradi



Slika 12: Elektrolitsko čiščenje bakra

²⁰ Običajno je na voljo v obliki pentahidrata.

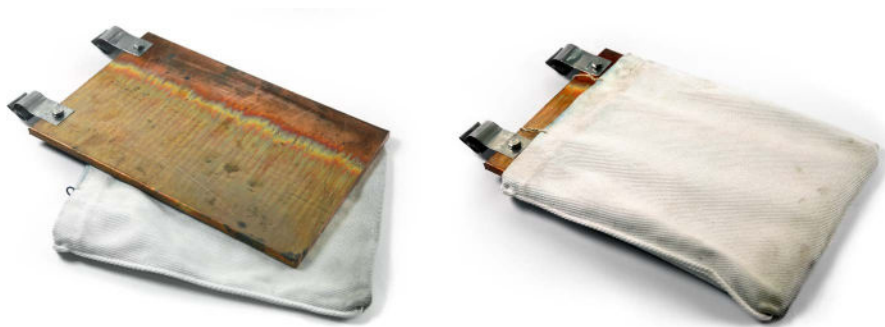
tega je priporočljivo, da se za anode uporablja s fosforjem deoksidiziran (fosforiziran) baker²¹ (slika 13), ki vsebuje le še desetino omenjene vsebnosti kisika (0,04–0,06 %).

Prav anodna usedlina je še posebej v kislih elektrolitih eden glavnih vzrokov za slab nanos bakra na katodo. Anodna usedlina nastane, ko se posamezni kristali bakra ali bakrovega oksida odluščijo z anode. V elektrolitu obstaja temperaturno pogojeno ravnovesje med Cu^+ in Cu^{++} ioni. Cu^+ ionov je običajno ok. 0,3 %, ob spremembah temperature ali pri mešanju elektrolita pa se to ravnovesje lahko poruši in nastane presežek Cu^+ ionov. V elektrolitu poteka naslednja reakcija:

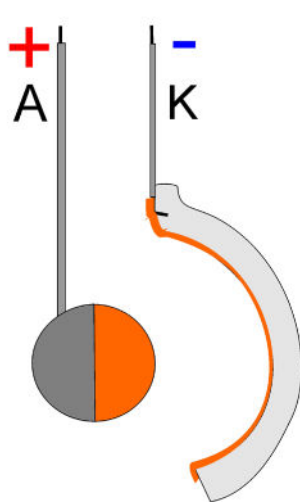


Posledica je tvorjenje fine bakrene anodne usedline. Glede na elektromagnetne silnice nato ti delci usedline potujejo do katode, na kateri povzročijo grobo zrnato površino nanosa. Temu neželenemu učinku se lahko izognemo tako, da anodo oblečemo v vrečo iz zelo fino tkane plastične (najlonske) tkanine (slika 14). Na ta način usedlino filtriramo in preprečimo onesnaženje elektrolita. Vrečke sešijemo posebej za vsako obliko in velikost anode, po uporabi pa jih očistimo v destilirani vodi.

Najprimernejša razdalja med anodo in katodo pri zgoraj omenjeni sestavi elektrolita je 15–20 cm. Oblika in velikost anode sta odvisni od oblike in velikosti predmeta, ki ga želimo izdelati. Idealno je, da sta anoda in katoda po površini vsaj približno enake velikosti oz. da je anoda malo večja. Če denimo kopiramo serijo novcev na pravokotni površini, bomo obliko in velikost anode in katode z lahkoto določili in primerjali. Pravila o enakosti velikosti anode

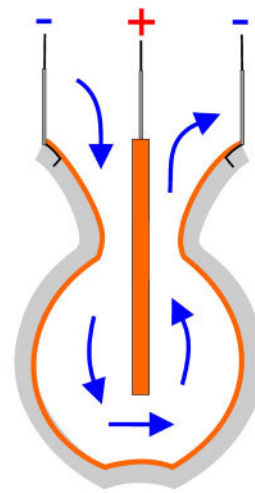


Slika 13, 14: Fosforizirana bakrena anoda in vreča za filtracijo anodne usedline



Slika 15: Možna oblika anode pri kopiranju konkavnih predmetov

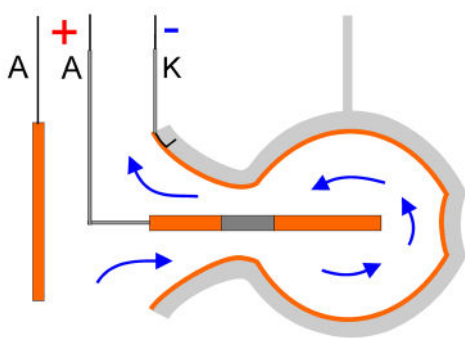
in katode pa se vedno ne moremo držati. Če npr. kopiramo vbočen predmet, votlo posodo, vrč, vazo ali situlo, bo primernejša anoda v obliki polkrogle, palice ali cevi (sliki 15, 16). Pri kompleksnih notranjih oblikah moramo včasih anodo delno prekrito (polakirati ali enostavno premazati s silikonom), da preprečimo predebelo plast nanosa bakra na najožjih delih kalupa. Pri bolj zapletenih oblikah lahko istočasno uporabimo tudi kombinacijo dveh ali več anod, da zagotovimo zadosten in



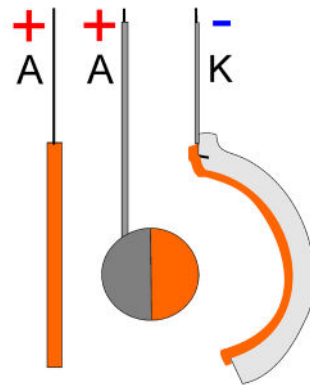
Slika 16: Pri galvanoplastičnem kopiranju votlih predmetov lahko uporabimo anodo v obliki palice ali cevi. Ker je površina anode manjša od katode, je posebej pomembno, da zagotovimo zadostno mešanje elektrolita.

enakomeren nanos bakra (sliki 17, 18). Za zelo zaprte oblike (denimo notranjost vaze ali podobnega predmeta) lahko naredimo dodatne elektrode tudi iz v elektrolitu netopnega materiala, npr. iz nerjavne jeklene žice ali pločevine. V tem primeru moramo (enako kot nasploh pri zaprtih oblikah) še posebej skrbno poskrbeti za zadostno mešanje elektrolita, sicer bo v raztopini med anodo in katodo hitro prišlo do pomanjkanja bakrovih ionov in posledično neenakomernega nanosa in napak.

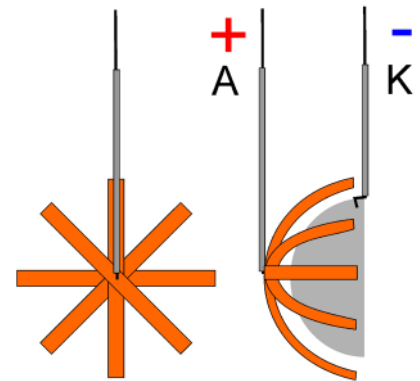
²¹ Angleško *deoxidized high phosphorus copper* ali krajše Cu-DHP.



Slika 17: Če je razlika med površino katode in (premajhno) anodo velika, v kopol vstavimo dodatno anodo.



Slika 18: Dele anode je včasih treba tudi maskirati, ker so preblizu katode in povzročajo močno neenakomeren nanos z napakami.



Slika 19: Priprava anode za kopiranje močno izbočenih konveksnih predmetov.

Če metodo z netopno elektrodo uporabljamo dlje časa, se elektrolit iztroši. Zato ga moramo v takih primerih pogosteje analizirati in po potrebi osvežiti z bakrovimi ioni (dodati ustrezno količino modre galice). Anodo lahko enostavno naredimo tudi iz bakrenega granulata oz. kroglic, ki jih stresemo v vrečko, ki jo sicer uporabljamo za filtriranje usedline, prevodnost pa zagotovimo z debelejšo bakreno žico, zvito v pentljo, v vrečki.²² Del žice, ki nosi anodo oz. sega iz zgoraj dobro zaprte vrečke, mora biti seveda izoliran. Taka anoda ima dokaj veliko površino, zato posebne dodatne elektrode običajno niso potrebne. Če imamo pri zaprtih oblikah kljub naštetim ukrepom težave z nanosom, lahko močnejše mešanje elektrolita in boljši nanos zagotovimo tako, da predmet izdelamo v dveh ali več delih, npr. obod in dno posebej. Posamezne dele nato s spajkanjem ali lepljenjem sestavimo v celoto.

Za čim bolj enakomeren nanos bakra na zelo konkavnih kalupih (katodah) lahko anodo sestavimo iz bakrenih palic ali plošč, ki jih primerno ukrivimo, denimo

v obliko zvezde, katere kraki v primerni oddaljenosti enakomerno segajo preko kalupa (slika 19).

7. Galvansko srebrenje in zlatenje

Galvanoplastika nam omogoča relativno enostavno kopiranje kovinskih muzejskih predmetov. Originalni predmeti pa niso nujno le iz bakra, ampak so tudi iz srebra, bronca, medenine in zlata ali kake druge kovine, pogosto z bolj ali manj izrazito patino. Za doseganje prave barve moramo zato galvanoplastične bakrene izdelke posrebrati ali pozlatiti. Najboljša metoda za to je zopet galvanska, saj omogoča dober in odporen nanos srebra ali zlata, površino pa lahko dodatno spoliramo ali kemično patiniramo.

Za srebrenje se, kljub naporom raziskovalcev, še vedno uporabljajo skorajda izključno cianidne kopeli. Slaba stran teh kopeli je velika strupenost cianidov in nevarnost, ki jo zaradi tega potencialno predstavljajo za zdravje in okolje. Pri delu je zato potrebna izredna previdnost, dobro prezračevanje

(digestorij), prav tako morajo biti kopeli in oprema ustrezno in vidno označeni! Običajno v muzejski kopistiki zlatimo ali srebrimo dokaj majhne predmete, zato si lahko nabavimo manjše, že pripravljene postaje z napajanjem, možnostjo premikanja katode in segrevanja elektrolita (slika 20). Cianidne kopeli so dokaj stabilne, relativno enostavne za pripravo in uporabo ter imajo večinoma zelo dober anodni in katodni izkoristek. V kopelih za srebrenje je glavna sestavina dvojni kalijev srebrov cianid $KAg(CN)_2$. Nekoč so se



Slika 20: Enota za elektrolitsko razmaščevanje, srebrenje in zlatenje manjših predmetov v trilitrskih kopelih.

²² Kupimo lahko fosforizirane bakrene kroglice različnih dimenzij, običajno imajo premer 20–50 mm.

uporabljale tudi kopeli z natrijevim cianidom, vendar imajo te kopeli slabšo prevodnost in bolj grob nanos srebra, zato se danes praktično ne uporabljajo več. Kopeli se dobijo že pripravljene za uporabo in vsebujejo 10 ali 30 g Ag/liter elektrolita. Postopek poteka pri sobni temperaturi (18–30 °C), napetosti se gibljejo ok. 0,5–1,5 V, tok pa v mejah 0,1–1,5 A/dm². Za anodo se večinoma uporablja nerjavno jeklo ali čisto srebro. Potrebno je tudi gibanje katode, čas pa je odvisen od kopeli in zelene debeline srebrove prevleke, običajno 10–20 s ali od nekaj do nekaj deset minut.

Tudi kopeli za zlatenje so cianidne, vendar je delo z njimi še nekoliko nevarnejše, saj za razliko od srebrovih kopeli postopek najoptimalneje poteka pri precej višjih temperaturah (70–90 °C), višjih napetostih (6–8 V) in višjih tokovih (5–8 A/dm²). Osnovni sestavini kopeli za zlatenje sta kalijev zlati cianid KAu(CN)₂ in prosti KCN, za optimiziranje (prevodnosti, pH) pa so pogosto dodane še nekatere karbonatne ali fosfatne soli (npr. Na₂HPO₄ × 12H₂O, K₂CO₃, K₂HPO₄). Kupimo lahko že pripravljene kopeli z različnimi vsebnostmi zlata, npr. 1, 3, 5 ali 8 g Au/l elektrolita. Za nanos zlata v različnih barvnih niansah, npr. v roza, zelenkasti ali bolj beli barvi, se dobijo tudi kopeli z dodanimi ustreznimi solmi (AgCN, CuCN ...) in drugimi dodatki (As, Pb ...). Dodatek Ag ali Cu je procentualno precej manjši kot v dejanskih zmesih, katerih barvo želimo doseči (zmes nanosa običajno vsebuje vsaj 75 % zlata). Tudi tu je priporočljivo gibanje katode, anoda pa je lahko iz čistega zlata ali nerjavnega jekla (nujno za barvne pozlate). Potreben je tudi (akvarijski) grelec za segrevanje kopeli.

Za uspešno in kakovostno srebrenje ali zlatenje je treba bakrene galvanoplastične izdelke pred samim postopkom ustrezno pripraviti. Predvsem je pomembno, da je površina, ki jo želimo posrebrati ali pozlatiti, kar se da čista, brez oksidov in maščob. Okside lahko odstranimo tako, da predmet pazljivo skrtačimo z medeninastimi ščetkami, najlaže z mikromotorjem ali ročno pod tekočo demineralizirano (destilirano) vodo. Tik pred postopkom predmet tudi razmastimo, tako da ga očistimo s topilom oz. to storimo v posebnih galvanskih kopelih za razmastitev. Tudi pri delu s temi kopelmi moramo biti zelo pozorni, saj so zelo bazične. Napetosti in tokovi so podobni kot pri kopelih za pozlato in znašajo med 6–8 V in 5–15 A/dm², gibanje katode pa ni potrebno. V (starejši) literaturi se za razmastitev priporoča topilo trikloretilen, izredno učinkovito sredstvo za razmastitev, a žal tudi zelo strupeno in karcinogeno, zato se danes v te namene ne uporablja več. Nadomestimo ga lahko z 1,1,1-trikloretnom (CH₃CCl₃), znanim tudi pod imenom metilkloroform (z značilnim sladkobnim vonjem), ki je prav tako odlično topilo, a bistveno manj toksično. Včasih so ga industrijsko proizvajali in v velikih količinah uporabljali kot topilo, danes pa je ta praksa zaradi škodljivega vpliva na ozonsko plast večinoma opuščena. Tudi pri delu z njim je treba biti zelo previden, saj lahko povzroča podobne simptome kot zastrupitev z alkoholom (vrtočlavica, zmedenost, v zelo velikih koncentracijah pa tudi nezavest in smrt).

Kadar izdelujemo predmete, ki so le delno posrebrani ali so npr. delno posrebrani in delno pozlačeni, si pomagamo tako, da posamezne

dele, ki jih ne želimo posrebrati (pozlatiti), enostavno prelakiramo. Za natančen nanos zlata ali srebra na samo določene dele predmeta lahko uporabimo tudi posebne čopiče,²³ ki imajo v sredini žičko iz nerjavnega jekla (za pozlato) ali srebra (za srebrenje). Predmet na eni strani s krokodilčkom (pinceto ...) in žico povežemo na negativni pol, čopič na drugi strani pa na pozitivni pol napajalnika. Čopič potopimo v elektrolit, pripravljen posebej v ta namen, in ga naneseemo na dele, ki jih želimo posrebrati ali pozlatiti. Omogočajo debeline nanosa 0,1 μm. Tudi pri tem postopku si za ostrejšje meje med posameznimi deli lahko pomagamo z lakom. Čopič si lahko izdelamo sami, v različnih izvedbah (običajno z napajalnikom) pa se dobijo tudi na trgu.

8. Nikljanje in drugi galvanoplastični postopki

Tanjše plasti zlata ali srebra na bakru so bolj ali manj porozne, zato lahko pri bolj agresivnih (mikro)klimatskih pogojih ob stiku s kožo ipd. pride do korozije bakra, kar vizualno spremeni in poškoduje tudi tanek vrhnji sloj kovine (srebro ali zlato). Za boljše in obstojnejši nanos ali tanjše zlate ali srebrne prevleke na bakru je zato priporočljivo, da bakrene galvanoplastične izdelke najprej ponikljamo. Nikelj je nasploh ena izmed kovin, ki se v galvanoplastični industriji uporablja zelo pogosto. Kot za zlato in srebro lahko kupimo že pripravljene kopeli, skorajda vse pa kot osnovne sestavine običajno vsebujejo nikljev sulfat (NiSO₄ × 7H₂O ali NiSO₄ × 6H₂O), nikljev klorid (NiCl₂ × 6H₂O) in borovo kislino (H₃BO₃). Običajne temperature delovanja so 25–50 °C, napetosti pa v razponu 1–3 V. Pred

23 Angleški izraz za tak nanos kovinske prevleke je *pen plating*, nemški pa *Stiftgalvanik*.

zlatenjem ali srebrenjem ponikljane izdelke dobro speremo z destilirano vodo; to tudi sicer velja za vse faze med posameznimi postopki. Za anodo uporabimo nikelj, katodo premikamo.

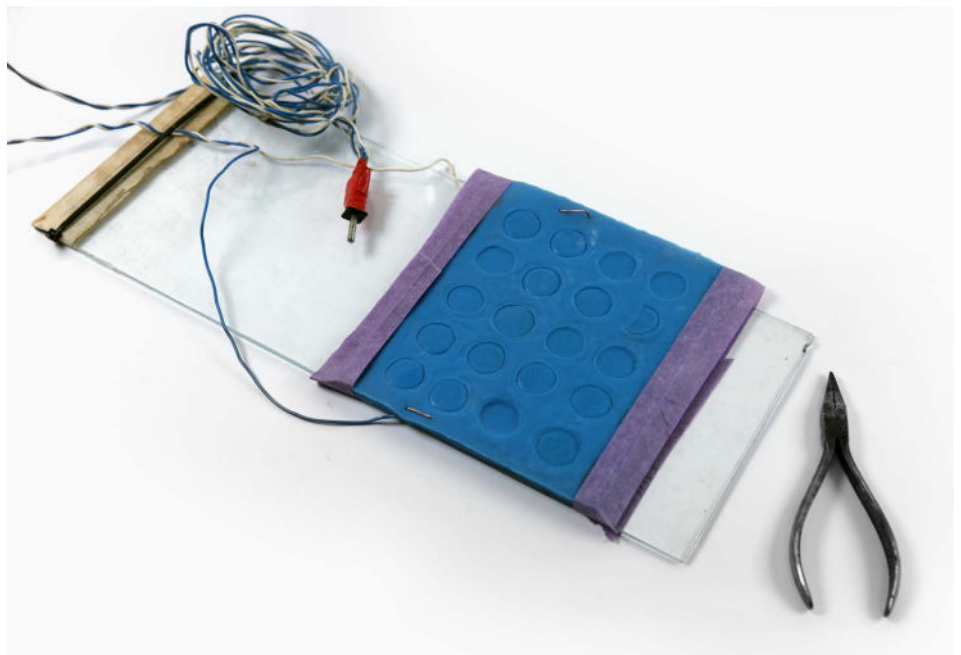
Za ohranjanje bleščečega sijaja, npr. pri nakitu iz srebra ali zlata, se danes pogosto uporablja tudi rodiniranje. Kopeli vsebujejo rodijev sulfat ali fosfat ($\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, RhPO_4) ter žvepleno ali fosforno kislino. Postopek poteka običajno pri sobni temperaturi (20–25 °C) in toku okoli 7 A/dm², upoštevati pa je treba, da je katodni izkoristek največkrat pod 10 %.

V industriji se za najrazličnejše namene uporabljajo tudi galvanoplastični nanosi številnih drugih kovin (Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Cr, Mo, Co, Fe, Pt, Pd), za okrasne namene pa tudi zlitine. Za tako galvansko nanašanje dveh ali več kovin naenkrat so kopeli in postopki nekoliko bolj zapleteni. Pri istočasnem nanosu dveh kovin s podobnim elektrokemijskim potencialom (tabela 1), npr. svinca (-0,13) in kositra (-0,14) iz enostavne fluoroboratne kopeli obeh kovin, se to ne razlikuje veliko od enostavnih kopeli, pri katerih se izloča le ena kovina. Potencial obeh je zelo blizu in obe kovini se enako lahko izločata na katodi. Nasprotno pa je jasno, da se tedaj, ko imata dve kovini elektrokemijski potencial daleč vsak sebi, kot npr. baker (+0,34) in cink (-0,76), lažje izloča kovina z višjim potencialom, v tem primeru baker. Do istočasnega nanosa obeh kovin v enostavni raztopini (denimo sulfatni) v razmerju, kot si ga želimo, tako ne pride. Zaradi tega se uporabljajo kompleksne mešanice solnih raztopin, pri katerih se ta nasprotja izenačijo. Pri medeninjenju so to večinoma mešanice bakrovega, cinkovega in natrijevega cianida z različnimi razmerji med bakrom

in cinkom ter dodatki, kot so amonijak, spojine arzena, fenol, natrijev hidroksid idr. Z njimi se kontrolira tudi barva nanosa. V postopku se večinoma uporabljajo anode s približno podobno sestavo medenine, kot jo želimo prenesti na izdelek. Medeninjenje se v industriji večinoma uporablja za izboljšanje oprijema gume na jeklo ter na (okrasnih ali funkcionalnih) izdelkih, ki so zaradi cene ali mehanskih lastnosti izdelani iz drugih kovin (npr. cinka, jekla ali litega železa), želi pa se jim dati medeninast videz. Z večjim ali manjšim odstotkom bakra so barve lahko bolj rdeče ali bolj rumene, nanosi pa so običajno precej tanki (0,005 mm), zato je predmete treba polakirati, da jih zaščitimo pred korozijo. Bolj komplicirana sestava kopeli za medeninjenje pa pomeni tudi, da je dolgoročno veliko bolj nestabilna od enostavnih kopeli in rezultat ni vedno točno tak, kot bi si želeli. Če s tem ne delamo veliko in pogosto, je v muzejski kopistiki podobne efekte zato veliko lažje in enostavneje doseči z različnimi barvnimi pozlatami.

9. Priprava kalupa za galvanoplastični postopek

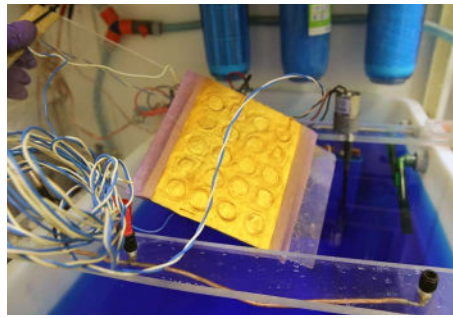
Kot že omenjeno, se danes za galvanoplastiko, predvsem muzejsko, daleč največ uporabljajo sistem votle galvanoplastike in kalupi iz silikonskega kavčuka. Nanos bakra poteka med anodo in katodo, zato je galvanoplastična izdelava ploščatih predmetov dokaj enostavna, zaplete pa se pri bolj kompliciranih ali zelo zaprtih oblikah. V tem primeru moramo marsikdaj izdelati več kalupov in posamezne dele kasneje, npr. z lotanjem ali z lepilom, sestaviti v celoto. Ker silikonska masa sama po sebi ni elektroprevodna, moramo površino pred nanosom kovine primerno pripraviti. Najprej na kalup namestimo napajalno žico. S konca žice odstranimo 1–1,5 cm izolacije, predremo kavčuk, žico zatakamo vanj in jo dobro pritismo ob kavčuk. Dovolj debela in toga napajalna žica je obenem lahko nosilec kalupa v kopeli, bolje pa je, da kalup na nosilni element, s katerim ga potopimo v kopel, pritrdimo posebej (slika 21). V



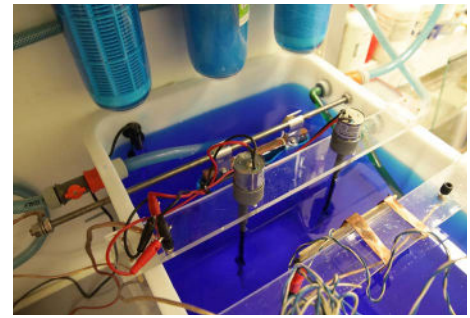
Slika 21: Silikonski kalup za galvanoplastično kopiranje novcev z dvema napajalnima žicama. Na steklen nosilec je enostavno prilepljen z izolirnim trakom.



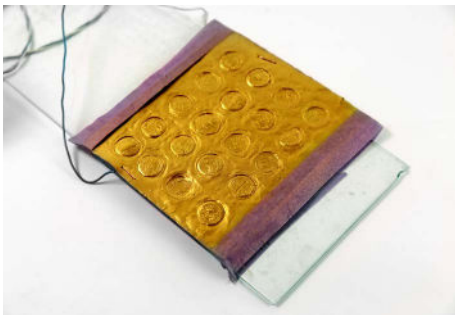
Slika 22: Bronco v prahu s čopičem pazljivo vtremo v površino kalupa.



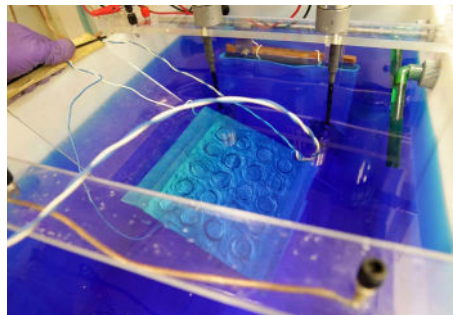
Slika 24: Na električni tok priklopljen kalup, pripravljen za vnos v elektrolit.



Slika 26: Priklučen kalup v kopeli z dodanimi mešalniki za mešanje elektrolita.



Slika 23: Elektroprevodno pripravljen kalup. Višek bronce je bil previdno odstranjen s pištolo na stisnjeni zrak.



Slika 25: Pri vstavljanju kalupa v elektrolit smo zelo pozorni na to, da morebitni ujeti zračni mehurčki s površine kalupa splavajo na površje.

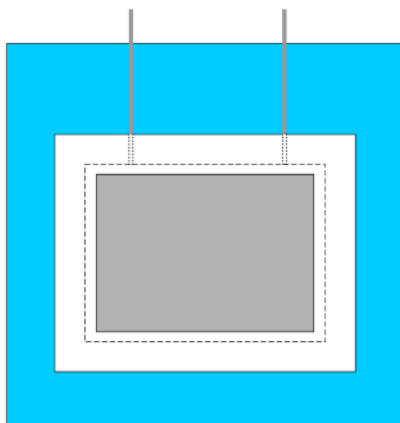
površino kalupa nato z relativno mehkim čopičem pazljivo vtremo fino mleto bakreno, bronasto ali srebrno bronco oz. grafitni prah. Pazimo na to, da dobro prekrijemo vse dele, na katerih želimo nanos bakra, še posebej skrbno dele z reliefnim okrasom (slika 22). Višek bronce ali grafitnega prahu pazljivo odstranimo, najbolje s pištolo na stisnjeni zrak. To je pomembno, saj se sicer na delih s preveč prahu tvorijo mehurčki ali druge nepravilnosti pri nanosu. Robove lahko dodatno očistimo z alkoholom, paziti pa moramo, da nanesejo vsaj kak centimeter širši rob od predmeta samega (slika 23). Ta rob potrebujemo iz dveh razlogov. Prvič zato, ker se na njem zaradi zgoščenih elektromagnetnih silnic nabira več bakra in je zato debelejši (včasih tudi z bunčicami, če zunanji rob nanosa ni povsem očiščen), in drugič zato, ker na ta rob pritrdimo žico za napajanje.

Rob lahko po obodu zaradi boljšega napajanja kalupa premažemo s prevodnim lakom (srebrni prah, raztopljen v oljnem laku), v večini primerov pa zadostuje že, če ob robu zatakne dve ali tri napajalne žice.

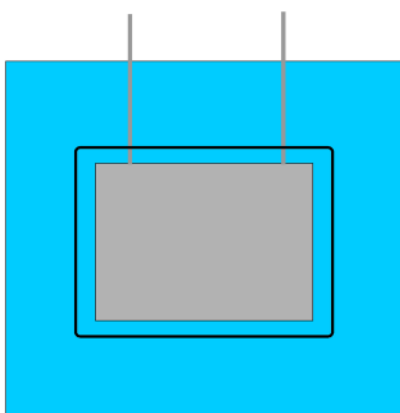
Tako pripravljen kalup (katoda) je zdaj prevoden in pripravljen, da ga potopimo v elektrolit (slika 24), v katerega smo že namestili z napajalnikom povezano anodo. Katodo priključimo na napajalnik in nastavimo ustrezno napetost, ki smo jo določili pred postopkom. Kalup najprej v celoti potopimo tako, da je obrnjen navzgor in se vsi zračni mehurčki s površine lahko dvignejo na površje (slika 25), nato pa ga postavimo v pokončno lego nasproti anode. Razdaljo med anodo in kalupom nastavimo na približno 15–20 cm. V začetku nastavimo nekoliko višjo napetost, da vzpostavimo takojšen nanos

bakra in preprečimo protidelovanje elektrolita. Pravo napetost in jakost toka ($0,5\text{--}1,5\text{ A/dm}^2$) nastavimo po nekaj minutah, ko se vzpostavi enakomeren nanos na vso elektroprevodno površino katode (kalupa), ne le na napajalne žice in njihovo najbližjo okolico. Vstavimo tudi mešalnike oz. vklopimo črpalko za čiščenje in mešanje elektrolita (slika 26). Čas nanosa je odvisen od zelene debeline in kakovosti nanosa. Pri manjši gostoti toka je nanos počasnejši, bolj fin, pri višjih vrednostih pa hitrejši, a zato nekoliko bolj grob. Pri toku 1 A/dm^2 nanos debeline $0,1\text{ mm}$ dosežemo približno v sedmih urah in pol (tabela 2). Za kopije manjših predmetov zadostuje debelina $0,2\text{--}0,5\text{ mm}$ (ali približno 1 dan ali kakšna ura več), pri večjih pa je bolje, da so stene debele vsaj $0,7\text{--}1\text{ mm}$, še posebej če jih nato s spajkanjem sestavljamo v večje celote. Kalup je v takih primerih v kopeli lahko tudi dva do tri dni ali več.

Če bomo predmete sestavljali (kadar npr. želimo zelo natančno sestaviti obe strani novcev ali medalj), je bistvenega pomena čim bolj enakomerna debelina nanosa po vsej površini. To lahko dosežemo tako, da pred kalup nastavimo oz. pritrdimo neprevodno masko, ki povzroči, da na robu umetno raztegnemo elektromagnetne silnice, ki morajo najti pot okoli te bariere (slika 27). Drugi način je,



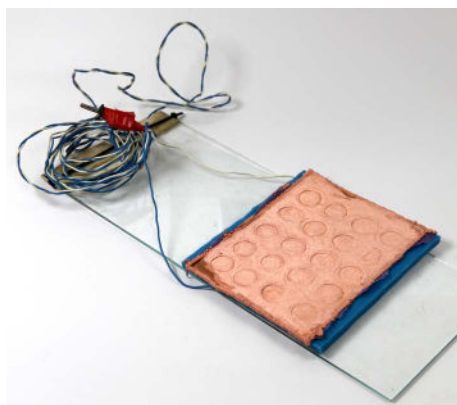
Slika 27: Maska za doseganje enakomernje debeline nanosa po vsej površini kalupa.



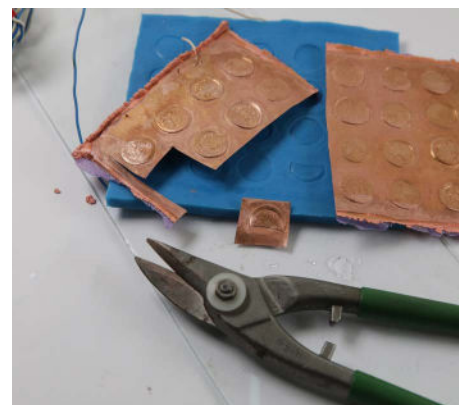
Slika 28: Obroč iz bakrene žice, nameščen okoli kalupa. Deluje kot nekakšen lovilec kovinskih ionov, ki se zaradi tega ne nanesejo v debelejšem sloju ob robu kalupa. Učinek je podoben kot pri maski.

da okoli kalupa dodamo obroč iz bakrene žice; ta deluje kot nekakšen tat ali lovilec kovine, ki bi se sicer v debelejšem sloju nanese po robu katode oz. kalupa (**slika 28**).

Ko dosežemo zeleno debelino nanosa, kalup vzamemo iz kopeli, ga pazljivo speremo z destilirano vodo in potopimo v alkohol. Lahko ga tudi speremo z navadno vodo, na hitro obrišemo oz. popivnemo ter s stisnjenim zrakom previdno in hitro posušimo (**slika 29**). Tako preprečimo nastanek oksidne



Slika 29: Iz elektrolita vzeta in posušena plošča z galvanoplastično izdelanimi kopijami novcev.



Slika 30: Pri tanjših nanosih bakra lahko za razrez uporabimo škarje za rezanje kovine.

plasti, ki bi nam kasneje lahko delala preglavice pri sestavljanju z lotanjem. Ko odščipnemo še kontaktne žice, lahko kopijo vzamemo iz kalupa. Sledi odstranjevanje odvečnega roba in izrezovanje posameznih predmetov. Če plast nanosa ni predebela, lahko za to uporabimo ročne škarje za rezanje kovine (**slika 30**). Za natančnejše brušenje roba je zelo priročen mikromotor, na katerega namestimo manjši rezkalnik ali tanek diamantni brus v obliki diska. Pri tanjših nanosih bakra lahko galvanoplastično kopijo pred odstranjevanjem roba z notranje strani ojačamo z umetno smolo ali z nanosom tanjše ali debelejšje plasti cina. Pri tem uporabimo pasto za lotanje in dovolj močan električni spajkalnik z nekoliko širšim nastavkom. S tem zmanjšamo možnost, da bi nam bakrena pločevina kopije pri izrezovanju na robu počila. Cin oz. lot uporabimo tudi za spajanje večjih delov ali delov, ki smo jih zaradi oblike morali izdelati vsakega posebej, kot npr. aver in rever pri novcih ali medaljah.²⁴ Če kopiramo srebrne ali zlate novce ali druge predmete, je spajanje s cinom priročno tudi

zaradi tega, ker je cin prevoden. Ko oba dela sestavimo, spoje enostavno zbrusimo in spoliramo ter pregledamo, ali je kje kaka napaka, raza, mehurček ali luknjica. Po potrebi napako popravimo s cinom. Če je treba, lahko moteč videz cina prekrijemo tudi tako, da sestavljeno kopijo za kratek čas potopimo v kopel in jo galvansko na tanko dodatno pobakrimo. Kopijo nato pripravimo za nadaljnje postopke: patiniranje, srebrenje ali zlatenje. Galvanoplastične kopije lahko sestavljamo in (ali) z notranje strani ojačamo (zapolnimo) tudi z umetnimi smolami. Zelo primerne so poliestrske ali epoksidne smole, ki jim dodamo ustrezno količino polnila,²⁵ da dosežemo primerno konsistenco za delo. Če je zaradi strukture treba, jih lahko tudi armiramo s steklenimi ali kakimi drugimi vlakni. Ker epoksi smola ni elektropredvodna, je ne moremo enostavno pobakriti ali posrebiti, zato je tak način primeren predvsem tam, kjer deli, zapolnjeni s smolo, niso vidni oz. so stiki zelo čisti in neočitni ali pa taki, ki jih kasneje prekrijemo s patino.

²⁴ V muzejske namene sicer iz varnostnih razlogov večinoma izdelujemo le enostranske kopije novcev in medalj.

²⁵ Glej Priročnik, poglavje 10.4, 3. Izdelava odlitkov.



Slika 31: Na različne načine kemično patinirana polovica galvanoplastično izdelanega plašča vaške situle.



Slika 32: Pozlačena galvanoplastična kopija spominske plakete.



Slika 33: Galvanoplastično izdelani kopiji zlate in srebrne medalje.

10. Patiniranje

Za patiniranje galvanoplastičnih izdelkov lahko uporabljamo barve z različnimi vezivi (olje, akril), bolj avtentičen kovinski videz pa dosežemo s kemičnim patiniranjem. Zato uporabljamo enake materiale kot za patiniranje bakra ali srebra, denimo žveplena jetra in druge podobne pripravke,²⁶ s katerimi ustvarimo zeleno ali temno rjavo barvo bakra oz. značilno antracitno črno barvo srebrovega sulfida (slika 31). Različne rumene, rdeče ali zelenkaste barve zlata, kot že omenjeno, dosežemo s posebnimi raztopinami elektrolitov, bledo zlato lahko tudi s kombinacijo tankih plasti srebra in zlata (sliki 32 in 33). Pri posrebrjenih predmetih, npr. novcih ali medaljah, lahko zelo avtentično patino dosežemo tako, da galvanoplastično kopijo najprej galvanjsko v celoti posrebrimo, po potrebi z mikromotorjem spoliramo z medeninasto krtačko in kemično patiniramo na črno ali, z zelo razredčeno raztopino sredstva za patiniranje, bolj na sivo. Samo izpostavljene (dvignjene) predele nato s krpico, namočeno v posebno



Slika 34: Galvanoplastične kopije srednjeveških srebrnikov. Ob številki originalni novc, pod njim enostransko galvanoplastično izdelana ter kemično in barvno patinirana aver in rever.

koloidno raztopino s srebromim cianidom, očistimo oz. ponovno posrebrimo. Predmet potem dobro speremo v destilirani vodi. Po potrebi lahko postopek tudi ponovimo ali dodatno patiniramo z barvo, posušimo in polakiramo (slika 34).

11. Napake pri nanosu v kisli bakrovosulfatni kopeli

Pri galvanjskem procesu lahko zaradi najrazličnejših razlogov pride tudi do napak ali nepravilnosti pri nanosu kovine. Naštete so nekatere najpogostejše, njihovi vzroki in načini, da se jim izognemo.

²⁶ Glej Priročnik, poglavje 10.4, 5. Patiniranje kopij.

Grobozrnat in neenakomeren nanos

Razlog je morda v onesnaženosti elektrolita s prahom, anodno usedlino ipd. Elektrolit prefiltriramo.

Trd, krhek in lomljiv nanos

Razlog je lahko onesnaženost elektrolita z organskimi snovmi ali oksidi. Elektrolit prefiltriramo v aktivnem oglju in (ali) očistimo z redukcijo s kalijevim permanganatom ali vodikovim peroksidom.

Mazljivo, prašnat nanos

Razlog je običajno v prenizki temperaturi elektrolita. Elektrolit z akvarijskim grelcem segrejemo na ok. 23–25 °C in enakomerno temperaturo vzdržujemo ves čas procesa.

Vijugast (meandrast) nanos ali prekritost anode z rjavo plastjo

Razlog je lahko previsoka temperatura elektrolita ali pa je koncentracija žveplene kisline prenizka. Znižamo temperaturo oz. izmerimo stopnjo kislosti in po potrebi dodamo ustrezno količino žveplene kisline, da dosežemo izhodiščno vrednost (50 g/l elektrolita).

Različne debeline nanosa

Razlog je lahko v premajhni ali neenakomerni oddaljenosti anode in katode ali v prenizki koncentraciji kisline. Popravimo obliko anode ali razdaljo med anodo in katodo oz. dodamo kislino.

Pore in mehurčki na robu nanosa

Razlog je lahko v preveliki gostoti toka. Zmanjšamo jakost toka na dm^2 . Vzrok je lahko tudi premajhna oddaljenost anode in katode (razmik povečamo) ali v onesnaženosti anode z železom. Za anodo uporabimo le elektrolitsko čist in fosforiziran baker (Cu-DHP).

Naraščajoča napetost

Če napetost med postopkom narašča, je vzrok lahko v prekritosti anode s kristali, v prenizki temperaturi elektrolita ali pretankih napajalnih žicah na katodi ali anodi. Anodo speremo in očistimo, žice zamenjamo z debelejšimi in preverimo kislost elektrolita ter jo po potrebi povečamo. Pretanke žice, skozi katere teče zanje prevelik tok, se lahko močno segrevajo ali pa pride celo do vžiga izolacije, kratkega stika in požara. V tokokrog je zato priporočljivo vstaviti varovalko. Ta pri prevelikem povečanju napetosti prekine električni tok in ustavi postopek.

Zelo počasen nanos

Razlog je lahko v premajhni velikosti anode glede na katodo. Povečamo površino anode. Pri votlih predmetih z anodo v obliki palice ali cevi priključimo dodatno anodo zunaj predmeta ali jo zamenjamo z anodo z bakrovim granulatom. Trudimo se doseči tako stanje, da bi bila površina anode vsaj enaka ali nekoliko večja od katode (kalupa). Pregledamo tudi kontakte, ali so morda oksidirani, zaradi česar lahko pride do slabšega prevajanja toka z napajalnika na anodo in katodo. Kontakte skrbno očistimo.

Na delu kalupa ni nanosa

Včasih se lahko zgodi, da se na delu kalupa postopek nalaganja bakra ne vzpostavi (*slika 35*), zato je dobro, da kmalu po začetku postopka preverimo, ali nanos poteka pravilno. Če na delu katode (kalupa) ni prišlo do galvanskega nanosa bakra, kalup odstranimo iz kopeli, neprevlečeni del kalupa očistimo z alkoholom in ponovno premažemo z bronco, grafitom ali srebrom v prahu. Po enakem postopku kot na začetku nato kalup vložimo nazaj v elektrolit. V večini primerov tak poseg uspešno reši problem. Vzrok je lahko v prenizki temperaturi



Slika 35: Videz notranjega dela kopije, pri kateri se na delu kalupa nanašanje bakra ni vzpostavilo.

elektrolita ali v starem silikonskem kalupu, v katerega se bronca ne vtore dovolj in se zato takoj ob vstavitvi v kopel spere s površine. Če čiščenje z alkoholom ne zadostuje za zadosten oprijem bronce, lahko površino silikonskega kalupa »aktiviramo« tako, da ga narahlo premažemo z white spiritom, tega potem obrišemo in nekoliko počakamo, da topilo skoraj povsem izhlapi, nato pa kalup ponovno premažemo z bronco in vstavimo v kopel.

12. Varnost pri delu

V kopistiki se nasploh pogosto uporabljajo bolj ali manj strupene ter za okolje in zdravje nevarne snovi, to pa še posebej izrazito velja za galvanoplastiko. Zaradi tega je nujno, da pri delu uporabljamo osebno zaščitno opremo (rokavice, haljo, zaščitna očala) in digestorije, da zračimo prostor ter da vse kemikalije in delovni prostor ustrezno ter predvsem zelo vidno in jasno označimo kot nevarno! Prav tako moramo ustrezno opozoriti vse osebe (čistilke, sodelavce), ki morebiti prihajajo v prostor ali v stik

z opremo in kemikalijami, da so na to še posebej pozorne in previdne.

Tudi sami moramo biti pri delu zelo pozorni. Bakrova sulfatna kopel sicer ni tako nevarna kot cianidne kopeli, vsebuje pa močno žvepleno kislino, ki je izjemno jedka in razgrajuje beljakovine in maščobe ter dehidrira ogljikove hidrate v tkivih. Vsak stik s kožo je zaradi tega močno nevaren, saj povzroča zelo hude kemične in toplotne opekline. Ob stiku z očmi lahko hitro povzroči trajno slepoto, ob zaužitju pa je lahko tudi smrtno nevarna. Zaradi tega je nujno, da pri delu uporabljamo haljo, zaščitna očala in rokavice ter da smo pozorni na to, da se pri rokovanju s kalupi in anodami ne poškropimo z elektrolitom. Če se nam to vseeno zgodi, moramo takoj sleči poškropljena oblačila, kožo in prizadete dele pa najmanj 15 minut spirati pod tekočo hladno vodo. Nato poiščemo pomoč zdravnika. Zelo moramo paziti tudi pri pripravi samega elektrolita. Kot velja za kisline, predvsem ne smemo nikoli vlivati elektrolita/vode v kislino, temveč vedno kislino v vodo oz. elektrolit, sicer lahko pride do burne reakcije, segretja in pršenja ali celo eksplozije.

Pomembna je tudi organiziranost prostora. Vse postopke v kislih kopelih (osnovna bakrova sulfatna kopel z žvepleno kislino ali kopel za nikljanje z borovo kislino) moramo izvajati fizično popolnoma ločeno od postopkov v bazičnih cianidnih kopelih! **Že kapljica žveplene ali kake druge kisline, ki pride v stik s cianidno kopeljo, namreč povzroči nastanek vodikovega cianida oz. cianovodikove kisline (HCN), ki je že v zelo majhnih količinah smrtno nevarna.** Cianid je namreč močan zaviralec celičnega dihanja in lahko že v nekaj minutah povzroči smrt. Cianidne soli spadajo med najhitreje delujoče strupe sploh. Vse posode z elektroliti

in območje dela moramo zato zelo jasno označiti kot nevarno, nepooblaščenim pa preprečiti stik z njimi.

Vsa galvanoplastična dela, še posebej dela s cianidnimi kopelmi, moramo tako izvajati ob dobrem prezračevanju in v digestoriju, kar je še zlasti pomembno pri kopelih za pozlato, saj jih moramo segreti na relativno dokaj visoke temperature.

Elektroliti so zelo nevarni tudi za okolje, zato moramo biti

posebej pozorni pri njihovem odstranjevanju in nevtraliziranju. Odstranitev sulfatnih kopeli je opisana v poglavju o vzdrževanju in preverjanju elektrolita, za izrabljene cianidne kopeli pa je najbolje, da pokličemo za to usposobljeno podjetje, da jih odstrani in nevtralizira v skladu z zakonom o ravnanju z nevarnimi odpadki in snovmi.

Tabela 1: Elektrokemijski potenciali oz. normalna elektrodna napetost nekaterih kovin (pri 25 °C).

Snov elektrode	Reakcija	Elektrokemijski potencial (V)
zlato	$Au \rightarrow 3e^- + Au^{3+}$	+1,50
platina	$Pt \rightarrow 2e^- + Pt^{2+}$	+1,20
živo srebro	$Hg \rightarrow 2e^- + Hg^{2+}$	+0,78
srebro	$Ag \rightarrow e^- + Ag^+$	+0,80
baker	$Cu \rightarrow e^- + Cu^+$	+0,52
baker	$Cu \rightarrow 2e^- + Cu^{2+}$	+0,34
kositer	$Sn^{2+} \rightarrow 2e^- + Sn^{4+}$	+0,15
VODIK	$H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$	0,00 (dogovor)
svinec	$Pb \rightarrow 2e^- + Pb^{2+}$	-0,13
kositer	$Sn \rightarrow 2e^- + Sn^{2+}$	-0,14
nikelj	$Ni \rightarrow 2e^- + Ni^{2+}$	-0,25
kadmij	$Cd \rightarrow 2e^- + Cd^{2+}$	-0,40
krom ²⁺	$Cr^{2+} \rightarrow e^- + Cr^{3+}$	-0,41
železo	$Fe \rightarrow 2e^- + Fe^{2+}$	-0,44
krom	$Cr \rightarrow 3e^- + Cr^{3+}$	-0,74
cink	$Zn \rightarrow 2e^- + Zn^{2+}$	-0,76
mangan	$Mn \rightarrow 2e^- + Mn^{2+}$	-1,18
aluminij	$Al \rightarrow 3e^- + Al^{3+}$	-1,66
magnezij	$Mg \rightarrow 2e^- + Mg^{2+}$	-2,37
natrij	$Na \rightarrow e^- + Na^+$	-2,71
barij	$Ba \rightarrow 2e^- + Ba^{2+}$	-2,90
kalij	$K \rightarrow e^- + K^+$	-2,96
litij	$Li \rightarrow e^- + Li^+$	-3,00

Tabela 2: Elektrokemijski ekvivalenti nekaterih kovin in količina elektrine, potrebne za nanos 0,1 mm debele plasti kovine (velja ob predpostavki 100-odstotnega izkoristka; pri elektrolitih z manjšim izkoristkom je treba upoštevati dejanski izkoristek).

Element	Valenca	c (g/Ah)	Ah/dm ² za debelino nanosa 0,1 mm
zlato	1	7,357	2,63
zlato	3	2,452	7,94
srebro	1	4,025	2,61
svinec	2	3,865	2,92
platina	4	1,821	11,70
baker	1	2,372	3,75
baker	2	1,186	7,50
kositer	2	2,214	3,30
kositer	4	1,107	6,60
cink	2	1,219	5,82
nikelj	2	1,095	7,95
železo	2	1,042	7,58
kobalt	2	1,1	8,09
krom	3	0,647	10,95
krom	6	0,323	21,90
kadmij	2	2,097	4,10

Tabela 3: Vsebnost modre galice in žveplene kisline glede na gostoto elektrolita (določena pri 25 °C glede na gostoto vode pri 4 °C).

Baumé (°Bé)	Gostota g/ml	CuSO ₄ × 5H ₂ O + H ₂ SO ₄ g/l
1,44	1,01	20
2,84	1,02	36
4,22	1,03	52
5,58	1,04	68
6,91	1,05	84
8,21	1,06	100
9,49	1,07	117
10,74	1,08	133
11,97	1,09	150
13,18	1,10	166
14,37	1,11	183
15,54	1,12	200
16,68	1,13	217
17,81	1,14	234
19,91	1,15	251
20,00	1,16	268
21,07	1,17	286
22,12	1,18	303
23,15	1,19	321
24,17	1,20	339
24,16	1,21	357
26,15	1,22	375
27,11	1,23	393

13. Literatura in viri

- 1 **Blum, William; Hogaboom, George B.**, *Principles of electroplating and electroforming (electrotyping)*. 3rd ed., New York, Toronto, London 1949.
- 2 **Larsen, Erling Benner**, *Electrotyping*. School of Conservation, The Royal Art Academy, Copenhagen 1984.
- 3 **Meißner, Birgit; Doktor, Anke**, *Galvanoplastik – Geschichte einer Technik aus dem 19. Jahrhundert*. V: Bronze- und Galvanoplastik: Geschichte – Materialanalyse – Restaurierung. Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Dresden 2001, 127–137.
- 4 **Doktor, Anke; Meißner, Birgit; Mach Martin**: *Galvanoplastiken – chemische Analyse und Restaurierung*. V: Bronze- und Galvanoplastik: Geschichte – Materialanalyse – Restaurierung. Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Dresden 2001, 138–151.
- 5 **Pfanhauser, W.**, *Galvanotechnik*, Band I, II. Leipzig 1941.
- 6 **Rauchfuss, Willy; Heininger, Rudolf; Page, Erich**, *Stereotypie und Galvanoplastik. Kunststoffstereotypie*. 2. izdaja, Leipzig 1957.
- 7 **Wikipedia**, dostop junij 2018:
 - Henry **Bessemer**:
https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Bessemer
 - Rudolf Christian **Böttger**:
https://de.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Christian_B%C3%B6ttger
 - Luigi Valentino **Brugnatelli**:
https://it.wikipedia.org/wiki/Luigi_Valentino_Brugnatelli
 - William **Cruikshank**:
[https://en.wikipedia.org/wiki/William_Cruikshank_\(chemist\)](https://en.wikipedia.org/wiki/William_Cruikshank_(chemist))

- https://en.wikipedia.org/wiki/Trough_battery
- John Frederic **Daniell**:
https://de.wikipedia.org/wiki/John_Frederic_Daniell
- **Helmholtzev** dvojni pas:
[https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_\(surface_science\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science))
- Humphry **Davy**:
https://en.wikipedia.org/wiki/Humphry_Davy
- **elektroliza**:
<https://sl.wikipedia.org/wiki/Elektroliza>
- G. R. **Elkington**:
https://en.wikipedia.org/wiki/George_Richards_Elkington
https://en.wikipedia.org/wiki/Elkington_%26_Co
- Michael **Faraday**:
https://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday
- Luigi **Galvani**:
https://en.wikipedia.org/wiki/Luigi_Galvani
- **galvanoplastika**:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Electrotyping>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Electroplating>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Electroforming>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Galvanotechnik>
- **Gutenbergov** spomenik
[https://de.wikipedia.org/wiki/Gutenberg-Denkmal_\(Frankfurt_am_Main\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Gutenberg-Denkmal_(Frankfurt_am_Main))
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Frankfurt_Gutenberg-Denkmal_Statuen_1.jpg
- Herman Moritz von **Jacobi**:
https://en.wikipedia.org/wiki/Moritz_von_Jacobi

- **katedrala sv. Izaka** v St. Peterburgu:
https://en.wikipedia.org/wiki/Saint_Isaac%27s_Cathedral
glej tudi: Akindinova Tatjana, *Sculptural images of St. Isaac Cathedral in St. Petersburg*. 2013.
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4460021.pdf>
- **polarizacija ob anodi in katodi**, protielektrični tok, polarizacijska napetost
[https://en.wikipedia.org/wiki/Polarization_\(electrochemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Polarization_(electrochemistry))
https://en.wikipedia.org/wiki/Counter-electromotive_force
https://en.wikipedia.org/wiki/Concentration_polarization
- Thomas **Spencer**, C. J. **Jordan**, J. A. **Adams**:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Electrotyping>
Alessandro Volta:
https://en.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta
- **WMF**, oddelek za galvanoplastiko, Geislingen an der Steige:
https://commons.wikimedia.org/wiki/WMF-Abteilung_f%C3%BCr_Galvanoplastik
- John **Wright**:
[https://en.wikipedia.org/wiki/John_Wright_\(inventor\)](https://en.wikipedia.org/wiki/John_Wright_(inventor))

Avtorji in viri slik

Slika 1: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2f/Moritz_Hermann_von_Jacobi.jpg (dostop maj 2018).

Slika 2: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a5/Исаакиевский_собор_\(Санкт-Петербург\)_Интерьер12.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a5/Исаакиевский_собор_(Санкт-Петербург)_Интерьер12.jpg) (dostop junij 2018).

Slika 3: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Frankfurt_Gutenberg-Denkmal.20140607.jpg (dostop junij 2018).

Slika 4: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Engel-R_Liebhaber-Mutter_Erde_fec.jpg (dostop junij 2018); glej tudi: https://commons.wikimedia.org/wiki/WMF-Abteilung_f%C3%BCr_Galvanoplastik?uselang=de (dostop maj 2018).

Slika 5: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Harmony_Gumery_Palais_Garnier.jpg (dostop maj 2018).

Slika 6: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Early_Electro-Plating.jpg (dostop maj 2018).

Slike 7–10, 15–19, 27, 28: Miran Pflaum, risba (po L. Benner).

Slike 11, 13, 14, 20–26, 29–35: Miran Pflaum.

Slika 12: Miran Pflaum, risba (po Wikipedii).