Тольяттинский машиностроительный техникум

# РЕФЕРАТ

**на тему:**

**"Гальванические покрытия"**

Выполнил: Киреев А.Н.

Гр. Э 15-3 (т).

Тольятти 2003

**Содержание:**

1. Гальванические покрытия
2. Гальваностереотипия
3. Гальванотехника
4. Гальваностегия
5. Гальванопластика
6. Электрохимия

**1. Гальванические покрытия** металлической плёнки толщиной от долей мкм до десятых долей мм, которые наносят методом электролитического осаждения на поверхность металлических изделий с целью защиты их от коррозии и механического износа, а также сообщения поверхности специальных физических и химических свойств.

**2. Гальваностереотипия** (от гальвано… и стереотипия), способ изготовления копий форм высокой печати (стереотипов) методом гальванопластики. Г. впервые в мире (1839) была применена в Экспедиции заготовления государственных бумаг в Петербурге для размножения печатных форм. Она включает: матрицирование, собственно электролитическое осаждение металла (обычно меди) на матрицу для получения печатной формы (когда осаждаемый слой металла достигает нужной толщины — 0,25—0,30 мм, его отделяют от матрицы) и отделку. Г. даёт более точное воспроизведение оригинальной (исходной) формы, чем обычный литой стереотип. Износоустойчивость медных гальваностереотипов — до 200—250 тыс. оттисков (цинковых —25—30 тыс. оттисков), а после дополнительного покрытия их тонким слоем железа или никеля — до миллиона оттисков. Гальваностереотипы применяются преимущественно для печатания книг и журналов с большим количеством иллюстраций, а также многотиражных цветных репродукций.

**3. Гальванотехника**, область прикладной электрохимии, охватывающая процессы электролитического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий. Г. включает: гальваностегию — получение на поверхности изделий прочно сцепленных с ней тонких металлических покрытий и гальванопластику — получение легко отделяющихся, относительно толстых, точных копий с различных предметов, т. н. матриц. Открытие и техническая разработка Г. принадлежат русскому учёному Б. С. Якоби, о чём он доложил 5 октября 1838 на заседании Петербургской АН.

Г. основана на явлении электрокристаллизации — осаждении на катоде (покрываемом изделии в гальваностегии или матрице в гальванопластике) положительно заряженных ионов металлов из водных растворов их соединений при пропускании через раствор постоянного электрического тока. Количественно гальванотехнические процессы регулируются по законам Фарадея с учётом побочных процессов, которые сводятся чаще всего к выделению на поверхности покрываемых изделий наряду с металлом водорода; качественно — типом и составом электролита, режимом электролиза, т. е. плотностью тока, а также температурой и интенсивностью перемешивания. Различают электролиты на основе простых или комплексных соединений. Первые значительно проще, дешевле и при интенсивном перемешивании (чаще воздушном) допускают применение высоких плотностей тока, что ускоряет процесс электролиза. Так, например, в гальваностегии при покрытии изделий простой конфигурации электролит на основе сернокислого цинка в присутствии коллоидных добавок допускает плотность тока до 300 а/м2, а при интенсивном воздушном перемешивании — до 30 ка/м2. В гальванопластике растворы простых солей, чаще сернокислых, обычно применяют без введения каких-либо органических добавок, т. к. в толстых слоях эти добавки отрицательно сказываются на механических свойствах полученных копий. Применяемая плотность тока ниже, чем в гальваностегии; в железных гальванопластических ваннах она не превышает 10—30 а/м2, в то время как при железнении (гальваностегия) плотность тока достигает 2000—4000 а/м2. Гальванические покрытия должны иметь мелкокристаллическую структуру и равномерную толщину на различных участках покрываемых изделий — выступах и углублениях. Это требование имеет в гальваностегии особенно важное значение при покрытии изделий сложной конфигурации. В этом случае используют электролиты на основе комплексных соединений или электролиты на основе простых солей с добавками поверхностно-активных веществ. Примером благоприятного влияния поверхностно-активных веществ на структуру покрытия может служить процесс осаждения олова из сернокислого оловянного электролита; без добавок поверхностно-активных веществ на поверхности покрываемых изделий выделяются изолированные кристаллы, напоминающие ёлочную мишуру и не представляющие никакой ценности как покрытие. При введении в электролит фенола, крезола или др. соединения ароматического ряда вместе с небольшим количеством коллоида (клей, желатина) образуется плотное, прочно сцепленное покрытие с вполне удовлетворительной структурой. Из щелочных оловянных электролитов, в которых олово находится в виде отрицательного комплексного иона (SnO3)4-, при температуре 65—70° С без каких-либо поверхностно-активных веществ получаются хорошо сцепленные мелкокристаллические покрытия. Причина такого различия в поведении кислых и щелочных электролитов заключается в том, что в первых простые ионы двухвалентного олова в отсутствие поверхностно-активных веществ разряжаются без сколько-нибудь заметного торможения (поляризации), а в щелочных электролитах олово находится в виде комплексных ионов, разряжающихся со значительным торможением. Для цинкования изделий сложной формы применяют щёлочно-цианистые электролиты или др. комплексные соли цинка. Для кадмирования изделий применяются, как правило, цианистые электролиты. То же можно сказать про серебрение, золочение, латунирование.

Существенную роль в гальванотехнических процессах играют аноды, основное назначение которых — восполнять в электролите ионы, разряжающиеся на покрываемых изделиях. Аноды не должны содержать примесей, отрицательно влияющих на внешний вид и структуру покрытий. В некоторых случаях анодам придают форму покрываемых изделий. Процессы хромирования, золочения, платинирования, родирования и др. протекают с нерастворимыми анодами из металла или сплава, устойчивого в данном электролите. Корректирование электролита в целях сохранения постоянства его состава осуществляется периодическим введением солей или др. соединений выделяющегося металла.

Все процессы как гальванопластики, так и гальваностегии протекают в гальванических ваннах. Часто гальванической ванной называют также состав находящегося в ней электролита. Материалом ванны в зависимости от её размеров и степени агрессивности электролита могут служить: керамика, эмалированный чугун, сталь, футерованная свинцом или винипластом, органическое стекло и др. Ёмкость ванн колеблется от долей м (для золочения) до 10 м и более. Различают ванны: стационарные (покрываемые изделия в которых неподвижны), полуавтоматические (изделия вращаются или перемещаются по кругу или подковообразно) и агрегаты, в которых автоматически осуществляются загрузка, выгрузка и транспортировка изделий вдоль ряда ванн. Постоянный ток для электролиза получают главным образом от селеновых и кремниевых выпрямителей, плотность тока регулируется при помощи многоступенчатого трансформатора.

**4. Гальваностегия** применяется шире, чем гальванопластика; её цель придать готовым изделиям или полуфабрикатам определённые свойства: повышенную коррозионную стойкость (цинкованием, кадмированием, лужением, свинцеванием), износостойкость трущихся поверхностей (хромированием, железнением). Г. применяется для защитно-декоративной отделки поверхности (достигается никелированием, хромированием, покрытием драгоценными металлами). По сравнению с издавна применявшимися методами нанесения покрытий (например, погружением в расплавленный металл) гальваностегический метод имеет ряд преимуществ, особенно в тех случаях, когда можно ограничиться незначительной толщиной покрытия. Так, процесс покрытия оловом жести для пищевой тары электролитическим методом вытесняет старый, горячий метод; в США электролитически лужёная жесть составляет более 99% от всей продукции (1966). Расход олова при этом сокращён во много раз главным образом за счёт дифференциации толщины оловянного покрытия от 0,2—0,3 до 1,5—2 мкм. в зависимости от степени агрессивности пищевой сред. Все покрытия в гальваностегии должны быть прочно сцеплены с покрываемыми изделиями; для многих видов покрытий это требование должно быть удовлетворено при любой степени деформации основного металла. Прочность сцепления между покрытием и основой обеспечивается надлежащей подготовкой поверхности покрываемых изделий, которая сводится к полному удалению окислов и жировых загрязнений путём травления или обезжиривания. При нанесении защитно-декоративных покрытий (серебряных, золотых и т. п.) необходимо удалить с поверхности изделий оставшуюся от предыдущих операций шероховатость шлифованием и полированием.

Технологический прогресс в гальваностегии развивается по пути непосредственного получения блестящих покрытий, не требующих дополнительной полировки; прогресс в области оборудования заключается в разработке и внедрении механизированных и автоматизированных агрегатов для механической подготовки поверхности и нанесения покрытий, включая все вспомогательные операции, вплоть до нанесения покрытий на непрерывную полосу с последующей штамповкой изделий (например, автомобильные кузова, консервная тара и др.). Ведущими отраслями промышленности, в которых гальваностегия имеет значит, удельный вес, являются автомобилестроение, авиационная, радиотехническая и электронная промышленность и др.

**5. Гальванопластика** отличается от гальваностегии главным образом методами подготовки поверхности обратных изображений копируемых предметов-матриц и большей толщиной наращиваемого металла (в десятки и сотни раз). Матрицы бывают металлические и неметаллические. Преимущества металлических матриц заключаются в более лёгкой подготовке поверхности (чаще методом оксидирования) и возможности снятия большего количества копий. В качестве промежуточного поверхностного слоя на металлическую матрицы обычно наносят тонкую плёнку серебра (десятые доли мкм) или никеля (до 2 мкм). Оба эти металла прекрасно оксидируются при трехминутном погружении в 2—3%-ный раствор бихромата и обеспечивают лёгкий съём наращенного слоя. Перспективно применение в качестве материала для металлических матриц оксидированного алюминия. Сообщение электрической проводимости лицевой поверхности неметаллических матриц обычно осуществляется путём её графитирования. Для этой цели свободный от примесей мелкочешуйчатый графит наносят на поверхность матрицы мягкими волосяными щётками. Для крупных и сложных по рельефу предметов, например статуй, барельефов и т. п., наиболее употребительны гипсовые и гуттаперчевые матрицы. При изготовлении матриц подобные предметы делят на участки. Полученные гальванопластически прямые копии соединяют пайкой с таким расчётом, чтобы швы не исказили изображения.

Наиболее распространена медная гальванопластика, меньше — железная и никелевая. Основная область применения гальванопластики — полиграфия. Гальванопластика широко применяется также при изготовлении матриц грампластинок, для производства волноводов и др.

**6. Электрохимия**, раздел физической химии, предметом изучения которого являются объёмные и поверхностные свойства твёрдых и жидких тел, содержащих подвижные ионы, и механизмы процессов с участием ионов на границах раздела и в объёме тел. Практическое значение электрохимических процессов, их роль в живом организме, своеобразие экспериментальной техники привели к выделению Э. в самостоятельный раздел науки.

Возникновение основных представлений. В 1800 А. Вольта построил первый источник длительного постоянного тока (вольтов столб). Вольта связывал возникновение электродвижущей силы (эдс) с соприкосновением разнородных металлов (т. н. контактная теория). С помощью вольтова столба английские учёные У. Николсон и А. Карлейль электролизом осуществили разложение воды (1800) на водород и кислород. В 1807 Г. Дэви электролизом увлажнённого едкого кали получил металлический калий; это было первое применение электрохимического метода для получения нового вещества. Начало работам по Э. в России положил В. В. Петров (электровосстановление металлов из их окислов, 1803). В 1833—34 М. Фарадей установил важнейшие количеств, закономерности Э. — Фарадея законы. Он же ввёл в Э. термины электролиз, электролит, электрод, катод и анод, катион, анион, ионы, однако он не представлял ещё себе ионы как свободно существующие частицы. Фарадей показал, что генерирование электрической энергии гальваническим элементом всегда сопровождается химическим процессом. К тому же периоду (1838) относится открытие английским учёным Дж. Даниелом первого гальванического элемента и открытие Б. С. Якоби гальванопластики — первого широко использованного метода прикладной Э.

Изучение прохождения тока. Р. Клаузиус указал (1857), что в проводящих ток растворах должны существовать свободные заряженные частицы; их движение и создаёт электрический ток. Разработка (1853—59) И. Гитторфом метода определения чисел переноса и прецизионные измерения электропроводности, выполненные Ф. Кольраушем (1874), доказали независимое движение ионов, подготовив возможность создания С. Аррениусом теории электролитической диссоциации (1887). Закономерности диссоциации слабых электролитов были установлены В. Оствальдом (1888). Возможность существования свободных ионов сделалась понятной после введения представления об энергии сольватации (для водных растворов — гидратации). На необходимость учёта такого химического взаимодействия указал впервые И. А. Каблуков. П. Дебай и немецкий учёный Э. Хюккель нашли (1923), что свойства разбавленных растворов сильных электролитов в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью могут быть количественно истолкованы в предположении их полной диссоциации при учёте электростатического взаимодействия между заряженными частицами. В дальнейшем разрабатывалась теория, применимая к более высоким концентрациям, изучались неводные растворы и расплавленные электролиты. Особое внимание в последние десятилетия уделяется твёрдым электролитам с высокой ионной проводимостью. При исследовании взаимодействия ионов между собой и с растворителем используются новые физические методы.

 Приложение законов термодинамики к Э. Учение об электродвижущих силах. Количественное рассмотрение любых электролитных систем, независимое от молекулярно-статистических представлений, основывается на термодинамике. Исходя из 1-го закона термодинамики, У. Томсон (1851) пришёл к выводу, что эдс гальванического элемента Е определяется тепловым эффектом протекающей в нём реакции. Термодинамическая трактовка эдс была дана Дж. У. Гиббсом (1875) и Г. Л. Ф. Гельмгольцем (1882). Из 2-го закона термодинамики следует, что эдс определяется изменением не полной энергии, а свободной энергии при химической реакции:

*Е = — DG/nF,   (1)*

где DG — разность гиббсовой энергии продуктов и исходных веществ, n — число электронов, участвующих в реакции, F — Фарадея число. Гальванический элемент может давать электрическую энергию только за счёт затраты свободной энергии реагирующих веществ. Уравнение (1) предполагает обратимость всех процессов в элементе, т. е. выполнение условий равновесия, и определяет максимальную величину электрической энергии, которую можно получить за счёт данной реакции. Связь между Е, тепловым эффектом DН реакции и абсолютной температурой Т выражается уравнением Гиббса — Гельмгольца:

*.                          (2)*

В. Нернст (1889) придал термодинамическим соотношениям Э. удобную форму. Эдс Е может быть представлена в виде разности величин электродных потенциалов обоих электродов, каждый из которых выражает эдс цепи из данного электрода и некоторого электрода сравнения, например стандартного водородного электрода. Для простейшего случая металла в равновесии с разбавленным раствором, содержащим ионы этого металла в концентрации с,

*(формула Нернста) (3)*

где R — газовая постоянная, E0 — стандартный электродный потенциал данного электрода. В общем случае величина с должна быть заменена на активность иона. Общее условие равновесия определяется требованием постоянства электрохимического потенциала любой частицы во всех частях системы.

Электрохимическая кинетика. В центре внимания современной Э. стоит электрохимическая кинетика, т. е. учение о механизме и законах протекания электрохимических реакций. В реальных условиях, например при электролизе, коррозии металлов, в химических источниках тока, в живых организмах, электрохимическое равновесие, как правило, не реализуется, и понимание электрохимических процессов требует знания кинетических закономерностей. Поскольку непременным участником процессов на границе металла (или полупроводника) и электролита является электрон, рассматриваемый в качестве простейшей устойчивой химической частицы, исследование природы электрохимического элементарного акта существенно для кинетики химической. Современная теория элементарного акта основывается на представлениях квантовой механики. Предпосылкой её развития явилось выдвинутое немецким учёным М. Фольмером и Т. Эрдеи-Грузом представление, согласно которому перенос заряда может определять измеряемую скорость электрохимического процесса в целом (теория замедленного разряда, 1930). А. Н. Фрумкин установил количественное соотношение между скоростью электрохимической реакции и строением двойного электрического слоя на границе металл/электролит (1933). Первое применение квантовой механики к Э. — заслуга Р. Гёрни (Великобритания, 1931). В 1935 М. Поляни (Венгрия) и Ю. Хориути (Япония) заложили основы теории переходного состояния, или активированного комплекса, развитой Г. Эйрингом (США). Согласно современной квантовой теории, любой перенос заряда, как на границе фаз, так и в объёме раствора, связан с изменением структуры полярного растворителя, переориентацией его диполей. Существенно различен характер изменения степеней свободы классических и квантовых систем. Частицам, прочно связанным с растворителем, таким, как электроны и протоны, присущ квантовый характер движения. Для них вероятны под барьерные туннельные переходы. Квантовая теория позволила дать рациональное объяснение эмпирически установленной закономерности, связывающей скорость необратимого процесса, выраженную через плотность тока i, с электрохимическим перенапряжением h, или потенциалом электрода (уравнение немецкого учёного Ю. Тафеля, 1905), h = а + b lg i, где а и b — постоянные, lg — десятичный логарифм, и указала пределы её применимости. Энергетические характеристики переходного состояния, а следовательно и скорость процесса, зависят от природы металла, а также от присутствия посторонних адсорбированных частиц. Эти эффекты, которые могут приводить к значительному ускорению процесса, объединяются под названием электрокатализа. В случае электрохимических процессов, сопровождающихся образованием новой фазы, например при электроосаждении металлов, необходимо также учитывать вероятность возникновения зародышей и условия роста кристаллов.

Электрохимическая кинетика учитывает также строение границы раздела фаз, особенно границы металл/электролит, на которой возникает электрическое поле благодаря пространственному разделению зарядов, т. н. двойной электрический слой (д. э. с.). Первый метод исследования д. э. с. был предложен Г. Липманом (см. Электрокапиллярные явления). В дальнейшем теория д. э. с. развивалась Ж. Гуи (Франция, 1910), О. Штерном (Германия, 1924), Фрумкршым и американским учёным Д. Грэмом. Введение Фрумкиным (1927) представления о потенциале нулевого заряда позволило устранить противоречие между контактной и химической теорией эдс.

Электрохимические процессы состоят из ряда стадий (см. Электродные процессы). Длительное прохождение тока требует подачи реагирующего вещества из объёма раствора к поверхности электрода и отвода продуктов реакции, что достигается благодаря диффузии; необходимо также учитывать миграцию заряженных частиц под действием электрического поля. Подача вещества ускоряется при размешивании жидкости, т. е. при конвективной диффузии. Ток вызывает концентрационную поляризацию (см. Поляризация электрохимическая). Помимо стадий переноса заряда и диффузионных стадий суммарный процесс может включать чисто химические и другие стадии, например возникновение зародышей и включение разрядившихся атомов в кристаллическую решётку, выделение пузырьков газа и т. д. Накопление промежуточных продуктов на поверхности электрода сверх их равновесной концентрации, как и замедленность процессов диффузии и стадий разряда, приводит к поляризации электрода и перенапряжению. Если при практически используемых плотностях тока перенапряжение пренебрежимо мало, то это свидетельствует об обратимости процесса, степень которой в целом тем выше, чем больше ток обмена между исходными веществами и конечными продуктами реакции при равновесном потенциале. Обратимость многостадийного процесса предполагает обратимость всех его стадий. Часто необратимость процесса определяется медленностью одной из стадий, которая и определяет скорость процесса в целом. Для выяснения механизма электрохимических процессов применяются разнообразные формы электрических измерений: определение зависимости потенциала от плотности постоянного тока, измерение полного электрического сопротивления, определение зависимости потенциала или тока от времени при различно запрограммированном изменении во времени второй переменной, а также нелинейные методы. Одновременно исследуются состояние поверхности электрода (с использованием оптических методов), пограничное натяжение и др.

Электрохимическая кинетика лежит в основе современной теории коррозии металлов; в растворах электролитов коррозия является результатом одновременного протекания двух или более электрохимических процессов. Для развития электрохимической кинетики большое значение имело создание точных и удобных экспериментальных методов исследования механизма электродных процессов, в особенности полярографического метода, предложенного Я. Гейровским.

Практическое значение Э. Электрохимические методы широко используются в различных отраслях промышленности. В химической промышленности это электролиз — важнейший метод производства хлора и щелочей, многочисленных окислителей, получение фтора и фторорганических соединений. Возрастающее значение приобретает электросинтез самых различных химических соединений. На электрохимических методах основано получение алюминия, магния, натрия, лития, бериллия, тантала, титана, цинка, рафинирование меди. Водород получают электролизом воды в относительно ограниченных масштабах, однако по мере использования запасов природного топлива и увеличения производства электроэнергии значение этого метода получения водорода будет возрастать. В различных отраслях техники применяются защитные и декоративные гальванические покрытия, а также гальванические покрытия с заданными оптическими, механическими и магнитными свойствами. Анодное растворение металлов успешно заменяет механическую обработку твёрдых и сверхтвёрдых металлов и сплавов. В технике всё шире применяются электрохимические преобразователи информации. Большое значение имеет скорейшее решение проблемы электромобиля. Быстро растущий спрос на автономные источники электроэнергии для техники, освоения космоса и бытовых применений стимулирует поиски новых электрохимических систем повышенной удельной мощности, энергоёмкости и сохранности. Всё более широкое распространение получают различные электрохимические методы анализа, электрофизические и электрохимические методы обработки.

Понимание важнейших биологических процессов, например усвоения и использования энергии пищи, распространения нервного импульса, восприятия зрительного образа, невозможно без учёта электрохимических звеньев, связанных в первую очередь с функционированием биологических мембран. Решение этих проблем ставит перед теоретической Э. новые задачи, а в будущем должно оказать существенное влияние и на медицинскую практику.