**История создания гальванического производства**

Будрейко Е. Н.

Гальванотехника – область электрохимического производства, включающая «гальваностегию – электрохимические процессы нанесения покрытий металлами и сплавами, которые применяют для защиты изделий от коррозии, защитно-декоративной отделки, повышения сопротивления механическому износу и поверхностной твёрдости, сообщения антифрикционных свойств, отражательной способности и других целей; гальванопластику – изготовление металлических копий, а также другие способы завершения отделки изделий».

Уже около 80 лет гальваническая технология широко применяется в различных областях индустрии, как традиционных, так и новейших: машино- и приборостроении, электронике, космической промышленности. Сфера её использования непрерывно расширялась вплоть до 1970–1980-х гг. В середине 1980-х гг. в связи с кризисным положением, обусловленным, с одной стороны, большими объёмами покрытий, с другой – крайней вредностью и неэкономичностью производства, прогнозировалось, что дальнейшее развитие, если не само существование этой отрасли, будет определяться возможностью создания материало- и энергосберегающих технологий нанесения покрытий. Однако на рубеже столетий на основе развития новейших технологий, внедрения в традиционные производства современной техники, компьютеризации удалось найти решение многих проблем, обусловливавших экологическую опасность гальванотехники.

К настоящему времени с развитием новейших областей техники, высоких технологий всё большее внимание уделяется обработке поверхности, в значительной степени обуславливающей качество изделий. В связи с этим получили широкое развитие новые, главным образом физические методы. Тем не менее до сих пор свыше 80% технологий, позволяющих получать поверхности высокого класса, основаны на «классических» методах – гальванотехнике, термической обработке, окраске, лакировании. Наиболее перспективной среди них остаётся гальванотехника. Ее преимуществами являются высокое качество покрытий, возможности получения осадков различной структуры и толщины на металлических и неметаллических изделиях, осаждения покрытий с широким диапазоном свойств, получения металлических сплавов различного состава и фазового строения без использования высоких температур, разработки новых видов покрытий и т. д.

Долгие дискуссии и споры, которые происходили в 1970–1980-е гг. в среде научных работников и производственников, занятых в области гальванотехники, привели к радикальному пересмотру всей концепции дальнейшего развития этой области. Эти перемены нашли свое отражение в изменении понимания круга проблем, которые включает данная отрасль. В настоящее время гальванотехника понимается как комплексная научно-техническая отрасль, занимающаяся получением на поверхности изделия или основы (формы) слоёв металлов из растворов их солей под действием электрического тока. Она включает: гальваностегию – нанесение на поверхность изделия тонких металлических покрытий; гальванопластику – осаждение толстых, легко отделяющихся от основы и хорошо воспроизводящих ее рельеф слоёв металла; химические, конверсионные, композиционные покрытия; очистку поверхностей и подготовку их к нанесению покрытия; электрохимическое и химическое полирование; очистку сточных вод гальванических цехов и извлечение из них металлов; инженерную часть, т.е. оборудование гальванических цехов, автоматизацию процессов, контрольную аппаратуру электролитов, покрытий и т.п.; стандартизацию электролитов, добавок, гальванических процессов, режимов работы, а также самих покрытий.

Для отечественной гальванотехники без преувеличения революционным шагом явилось признание широкими научными и производственными кругами того неоспоримого факта, что экологические проблемы промышленного производства, и гальванического в частности, должны решаться на региональном, а не на отраслевом уровне.

За последние десятилетия появились новые тенденции развития гальванической технологии. Так, зародившаяся в середине 1970-х гг. функциональная гальванотехника нашла широкое применение в новейших отраслях промышленности и высоких технологиях. Чтобы соответствовать запросам и уровню этих областей, она, с одной стороны, претерпевает радикальное техническое переоснащение, с другой – используется в комбинации с другими современными способами обработки поверхности. При этом признано, что именно гальванотехника обладает наиболее широкими возможностями для получения покрытий с заранее заданными свойствами. В результате на базе функциональной гальванотехники и новейших физических способов формируется новая комплексная отрасль, технология и оборудование в которой значительно отличаются от применяемых в традиционном гальваническом производстве, – технология обработки поверхности различными методами.

Историко-научный анализ показывает, что многие тенденции и проблемы гальванотехники, как существовавшие в недавнем прошлом, так и имеющиеся до сих пор, имеют под собой конкретные исторические корни. Некоторые из них в разное время уже решались учеными и производственниками. Обобщение и критический анализ накопленного опыта могут, несомненно, принести практическую пользу.

**Зарождение гальванотехники.**

Анализ эволюции понятий «гальванотехника» и ее составных частей – гальваностегии и гальванопластики показывает следующее. Впервые определение гальванопластики было дано Б.С. Якоби, который озаглавил книгу, посвящённую своему изобретению «Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия помощью гальванизма». Понятие «гальваностегия» появилось несколько позже, чем «гальванопластика», однако вплоть до 1880-х гг. оно было лишено самостоятельного статуса: «Под общим названием гальванопластики разумеют искусство покрывать посредством гальванического тока предметы металлическими оболочками... Гальванопластика разделяется... на гальванопластику в собственном смысле и гальваностегию», – и употреблялось наряду с названием «гальванизация». По-видимому, впервые поставил вопрос о классификации электрохимических производств и чётко отграничил понятие гальваностегии Э. Буан в 1895 г.: «Гальваностегия имеет целью покрытие металлическим слоем поверхности какого-нибудь тела для предохранения его от вредных влияний атмосферы или для придания ему более изящного вида». Понятие «гальванотехника» появилось только в 1910–1920-х гг. и было связано с созданием механизированного гальванического производства.

Историки науки по-разному выделяют основные периоды развития гальванотехники на начальном этапе её развития. Одной из наиболее распространённых периодизаций является та, в основу которой положено два фактора: применение при электролизе различных источников тока и особенности развития гальванопластики и гальваностегии, связанные с изобретением гальванопластики в 1838 г. и отличные от особенностей первых исследований по электроосаждению металлов начала XIX в. Эта периодизация использованная нами в качестве предварительной выглядит следующим образом.

I период. Электроосаждение металлов с помощью гальванических элементов (1800 – начало 1870-х гг.):

I этап (1800–1838 гг.);

II этап (1838 г.– начало 1870-х гг.).

II период. Электроосаждение металлов с использованием «электромашинных генераторов» (начало 1870-х гг. – 1917 г.).

Однако анализ историко-химической и специальной литературы, показывает, что хотя периодизация, взятая нами в качестве исходной, верно отражает общие хронологические рамки, границы отдельных периодов и этапов ранней истории гальванотехники, в ней нет единого подхода к их установлению. Кроме того основной критерий – применение различных источников тока при электролизе – хотя и является важным, особенно для начальных периодов развития гальванотехники, носит частный характер, не учитывая внутренних особенностей развития этой области.

Таким образом, вопрос о периодизации развития гальванотехники в XIX – XX вв. в значительной степени остаётся открытым. Представляется, что его можно решить на основании реконструкции процесса создания гальванического производства; прослеживания, каким областям науки и техники, их конкретным достижениям обязано оно своим становлением; рассмотрения социально-экономических предпосылок возникновения и становления гальванотехники.

Особого внимания требует анализ обстоятельств возникновения и становления гальваностегии. Это было вызвано тем, что если история изобретения и внедрения гальванопластики описана достаточно подробно, то о путях возникновения гальваностегии не существует сколько-нибудь единого мнения ни у историков науки, ни у специалистов-гальванотехников. Наиболее распространенные точки зрения можно разделить на три группы.

1. Гальваностегия как результат развития гальванопластики: «…Якоби сообщил о методе гальванопластики, дав тем самым также начало гальваностегии» (Н.А. Изгарышев); «…на основе гальванопластики родилась гальваностегия» (П.М. Лукьянов). С другой стороны, П.М. Лукьянов пишет о гальваническом золочении: «Этот новый электрохимический метод, возможно, был открыт ещё до изобретения гальванопластики; покрытие золотом металлических предметов следует отнести к гальваностегии».

2. Гальваностегия как результат дальнейшего развития первых опытов по разложению веществ электрическим током, особенно широко проводившихся в первое десятилетие XIX в.: «Гальваностегия интенсивно развивалась в последующие три десятилетия и к 1840 г. промышленные методы достигли такой стадии, что уже появились первые попытки патентования многих процессов».

3. Гальваностегия как результат развития научных исследований по электричеству. Дж. Бернал, имея в виду практические применения электричества, возникшие на протяжении XIX в., писал: «Электричество было поистине первой наукой, создавшей свою собственную промышленность, совершенно независимую от традиций».

Таким образом, большинство исследователей рассматривало возникновение гальваностегии в рамках одной – научной – традиции – исследований по «гальваническому электричеству», как её часто называли в историко-химической литературе. Такая точка зрения сохранялась вплоть до середины 1980-х гг. и следовала из слишком узкого понимания гальваностегии, при котором всё гальваническое производство сводилось к его центральной операции – электроосаждению металлов, а всё развитие этой области – к видоизменению и совершенствованию её. Известно, однако, что процесс получения покрытия представляет собой сложную технологическую цепочку операций, в которой стадия электролиза является основной, но не единственной Следовательно, если из всего гальванического производства выделить лишь технологию нанесения покрытия, то и тогда её история не может быть сведена к изучению стадии электроосаждения металла.

Совсем к другим результатам можно прийти, если проводить анализ возникновения и развития гальваностегии, исходя из общепринятого представления, согласно которому внедрение научных исследований в производство в общем случае осуществляется в три этапа:

Лабораторные исследования – Технологический процесс (технический метод) – Производственный процесс.

Ретроспективный обзор специальной (XIX в.) и историко-химической литературы показал, что эти три этапа для гальваностегии исследованы неодинаково, а именно: подробно освещены первые опыты по электроосаждению металлов, существуют несистематизированные, но достаточно обширные сведения о начальных шагах гальванического производства, но практически неизвестны обстоятельства перехода от лабораторных исследований к технологическому процессу.

Первоначально нами был избран использовавшийся в предшествующих историко-химических работах способ исследования процесса возникновения гальваностегии: реконструкция событий с помощью последовательного анализа первоисточников по «гальваническому электричеству». Оказалось однако, что этот подход дает возможность наблюдать лишь развитие основной операции – электроосаждения металла. В то же время уже в первых работах по гальваностегии, относящихся к 1840-м гг., описывается технологический процесс нанесения покрытий, включающий подготовку поверхности изделий и последующую их обработку. Вплоть до настоящего времени последовательность и назначение операций в нём не претерпели практически никаких принципиальных изменений. Таким образом, сразу же возникает вопрос: откуда этот процесс появился?

Поскольку уже на первом этапе исследования выяснилась невозможность провести реконструкцию зарождения гальванического производства в рамках традиционного подхода, нами было выдвинуто предположение о вероятности возникновения его согласно предварительной гипотезе, в основу которой положена идея возникновения нового в науке при пересечении различных традиций\*. При построении данной гипотезы гальваническая технология рассматривалась как область, возникшая на пересечении двух традиций: технологии нанесения металлических покрытий и исследований, связанных с открытием «гальванического электричества». Первоначально эти направления развивались совершенно независимо друг от друга, причем электрохимическая ветвь находилась лишь на стадии лабораторных экспериментов. Встреча традиций произошла на рубеже 1830–1840-х гг. Именно это событие и привело к зарождению технологического процесса электроосаждения металлов. Что касается гальванического производства в целом, то оно было создано в последней трети XIX в. с привлечением третьей традиции – электротехники (использование в гальваностегии первых промышленных источников тока – динамомашин, что позволило дешево получать большие количества электроэнергии).

Для обоснования правильности предложенной гипотезы рассмотрим развитие каждой из этих традиций в отдельности в порядке их возникновения.

**Эволюция ранних методов нанесения металлических покрытий**

Идея улучшения внешнего вида изделий с помощью нанесения на их поверхность тонкого слоя чужеродного металла не нова: первые золотые и серебрянные покрытия были известны еще древним египтянам за 3000 лет до н.э. Наиболее ранним из применявшихся способов облагораживания была облицовка предметов тончайшей золотой фольгой. Позже (III в. до н.э) появилось золочение путем нанесения золотого порошка, смешанного со свинцовой пылью, на поверхность обрабатываемого предмета и последующего прокаливания изделия. Амальгамное золочение и серебрение или, иначе, золочение и серебрение через огонь, в своей простейшей форме стало известно не позже I в. до н.э. Для покрытия предметов серебром вначале широко применялся способ «накладного» серебрения, бывший непосредственным предшественником метода плавки, который начал употребляться со второй половины XVIII в., главным образом при изготовлении «старых шеффилдских листов».

Старейшими защитными покрытиями являются оловянные. Так, уже римлянам было хорошо известно лужение медных сосудов. Их же считают пионерами в покрытии оловом чугунной кухонной утвари, относя начало его ко времени Плиния Старшего (I в. н.э.). В первые десятилетия XVII в. получило развитие горячее лужение листового железа. По видимому, одними из первых в этой области были производства, открытые в Саксонии и Богемии, а несколько позже – в Дрездене. Отсюда процесс был перенесен в Англию, где примерно к 1720 г. также был внедрен в производство.

Следует отметить, что способ горячего лужения, применявшийся в XIX в., представляет особый интерес, так как в нем впервые довольно отчетливо просматривается технологическая цепочка нанесения электрохимических покрытий, которая в сильно измененном и усовершенствованном виде сохранилась до настоящего времени.

Еще одним процессом, получившим промышленное использование к моменту возникновения гальванического производства, было горячее цинкование. Первые опыты по покрытию металлов цинком предпринял в 1741 г. Мелуэн во Франции. Так как к этому времени уже существовало производство листового железа, он занялся исследованием процесса горячего цинкования железных листов. Свои результаты Мелуэн представил в докладе Королевской Академии наук в Париже. Вскоре Ж. Б. Кемерлин, использовав их на практике, впервые организовал производство оцинкованной железной посуды, которая в период 1740–1770 гг. получила во Франции значительное распространение. Однако широкое промышленное применение цинкование получило только с 1836 г., когда М. Сорель в Франции взял патент на процесс горячего цинкования, почти идентичный с современным. В следующем, 1837 г., аналогичный патент был выдан англичанину Н. В. Крауфорду.

В Америке горячее цинкование, как и горячее лужение, получило развитие значительно позже, чем в Европе, лишь в самом конце XIX в.

Потребность в защитных металлических покрытиях особенно возросла в конце XVII – XVIII вв. Она была обусловлена, в основном, распространением железных изделий, легко подвергавшихся коррозии. Так, уже в 1725 г. Р. А. Реомюр писал: «Железо представляет собой самый легко разрушаемый (окислением) металл. Для предохранения железа от ржавчины принято покрывать его разными веществами: некоторые изделия обмасливаются, другие – золотятся (более ценные); некоторые промышленники бронзируют железные предметы. Впрочем полагают, что самым простым способом будет покрывание поверхности железа слоем олова».

Таким образом, гальванопластика являлась не единственным возможным источником технологического процесса нанесения гальванических покрытий, посколку к моменту ее изобретения уже существовали различные промышленные способы получения покрытий.

**Первые опыты по электроосаждению металлов**

(1880 гг. – 1838 г.) Другим направлением, зародившимся на рубеже XIX–XX вв. и также подготовившим предпосылки для создания гальванического производства, были исследования в области «гальванического электричества» (как его называли вплоть до 1833 г., когда работами М. Фарадея была окончательно установлена единая природа электрического тока, независимо от способа, которым он был получен). В отличие от первого, чисто практического направления, эти работы носили вначале целиком научный характер, являясь продолжением исследований по выяснению связи между химическими и электрическими явлениями, существование которой было предположено в 1780 г. Однако до начала XIX в. эту идею не удавалось подтвердить экспериментально, так как все известные источники тока – электрические машины, электрофоры и т. п. – обладали одним общим недостатком: давали электрическую энергию высокого напряжения при малом количестве электричества. Поскольку именно от величины последнего параметра зависит возможность осуществления электрохимических процессов, то какое-то время их не удавалось зафиксировать.

Успехи в этом направлении были достигнуты лишь после 1800 г., сразу же после изобретения А. Вольта нового источника тока – вольтова столба. Его качественным отличием от известных ранее аппаратов была способность в течение довольно длительного времени давать медленно падающий по величине ток. Первыми исследователями, испытавшими свойство «гальванического электричества» разлагать различные растворы, стали англичане У. Николсон и А. Карлейль, а также ученик и друг Вольта итальянец Л. Бруньятелли. Однако по мере того, как принцип конструкции вольтова столба становился известен в разных странах, к ним присоединялись и другие экспериментаторы: В. Крюйкшанк, У. Волластон (Англия); В. Бекман, И. В. Риттер (Германия); И. Г. Ган (Швеция); В. В. Петров (Россия); Дж. Вудхаус (США) и др.

Вначале не проводили целенаправленных экспериментов по выделению металлов электрическим током. Электролизу подвергали самые различные растворы: кислот, щелочей, солей. Тем не менее именно в области электроосаждения металлов в первые же годы XIX в. были достигнуты наиболее впечатляющие успехи. За период с 1800 по 1804 гг. при помощи вольтова столба было выделено одиннадцать металлов и один сплав, то есть получены почти все металлы, которые составили впоследствии основу гальванотехники.

Правда, как отмечал в 1840 г. изобретатель гальванопластики Б. С. Якоби, внимательно ознакомившийся с работами предшественников, практической значимости эти исследования не представляли: «Обыкновенно металлы получались в виде порошка, более или менее мелких кристаллов в виде листочков и, при самых благоприятных обстоятельствах, в виде шишек или бородавок, сросшихся вместе. Здесь случай играл всегда важную роль или, лучше сказать, тогда еще не довольно известны были сложные законы этих образований».

В этом ряду все же выделялись две работы. Первая была выполнена известным английским естествоиспытателем, членом Лондонского Королевского общества У. Волластоном. В 1801 г. он получил слой меди на серебре, настолько плотный, что вполне мог выдерживать полировку. Однако, сама постановка его исследований только подтверждает их чисто научный характер, поскольку с любой другой точки зрения покрытие серебра медью не имеет никакого практического смысла.

Другой работой были эксперименты Л. В. Бруньятелли. Этот исследователь провел целую серию опытов по выделению различных металлов электрохимическим путем. В течение 1803–1805 гг. ему удалось получить отложения Ag, Au, Hg, Cu, Co, Pt, As. Однако наибольшим успехом увенчались предпринятые в 1803 г. опыты по гальваническому золочению, в результате которых он «отлично вызолотил» две серебрянные медали “погрузив их в насыщенный раствор нашатырного золота и сообщив их посредством стальной проволоки с отрицательным полюсом вольтова столба”. Именно эти эксперименты историки химии считают первыми удачными опытами в области электроосаждения металлов.

Таким образом, в работах Волластона и Бруньятелли впервые шла речь не об осадках произвольного вида, а о нанесении слоя металла.

Впоследствии многие исследователи пытались повторить опыты Бруньятелли. Но все они потерпели неудачу и отнесли ее за счет неясности описания условий проведения процесса: “большая часть его описаний до того темна, что представляется совершенно невозможным воспроизвести его опыты”. Некоторых экспериментаторов это обстоятельство заставило даже усомниться в правдивости ученого.

Необходимо отметить следующее важное обстоятельство: возможно, что именно в случае с Бруньятелли последующие экспериментаторы впервые столкнулись с трудностями, связанными с отсутствием выработанной формы описания условий проведения процесса, и потому не смогли воспроизвести оригинальные результаты.

Первое десятилетие XIX в. можно назвать своеобразным этапом в истории электроосаждения металлов, который завершился блестящими экспериментами Г. Дэви, получившего натрий и калий из расплавов их щелочей. Подведем его итоги.

В результате опытов У. Волластона и Л. Бруньятелли была показана принципиальная возможность нанесения металлических слоев путем электролиза. Но в то время полученное знание еще не могло привести к созданию технологического процесса электроосаждения металлов, и попытки его разработки остались на уровне единичных экспериментов. Это объяснялось несколькими причинами.

Первая заключалась в том, что вплоть до конца 1830-х – начала 1840-х гг. в работах по электроосаждению металлов не видели какой-либо практической значимости, не связывая их с уже существовавшей потребностью в металлических покрытиях.

Другой причиной было отсутствие подходящих источников тока. Единственным доступным источником вплоть до 1830-х гг. был вольтов столб. Этот прибор был неудобен для исследовательской работы и совершенно не подходил для практических целей, так как давал слабый, быстро уменьшающийся по величине ток. Получение с его помощью слоя металла достаточной толщины являлось сложной технологической задачей и требовало длительного времени. Стало очевидно, что располагая лишь вольтовым столбом, особенно его первыми моделями, продвинуться дальше лабораторных опытов по электроосаждению металлов невозможно, так как, не давая воспроизводимых результатов, он не позволял правильно наметить путь проведения процесса.

Это касалось всех экспериментов с электрическим током, поэтому уже с конца 1810-х гг. внимание исследователей сосредоточилось на усовершенствовании и разработке источников тока.