

УДК 621.357.7

Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения

Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А.

Ключевые слова: покрытие, кадмий, сульфатно-аммонийные электролиты, добавки, кроющая способность

В работе показано влияние различных органических добавок на электроосаждение кадмия из сульфатно-аммонийного электролита после длительной эксплуатации в условиях производства.

Additives for Ammonium Sulfate Cadmium Plating Solution. Practical Experience

Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A.

Keywords: coating, cadmium, ammonium sulphate electrolytes, additives, covering power

Cadmium plating baths based on ammonium sulfate and containing hexame-thyline tetramine and Dispergator NF produce bad coatings after long-term operation and usually are dumped. In the present work such baths have been regenerated and returned to the plating line after introducing a combination of new additives. Quality of cadmium coatings has become good, throwing and covering power turned to be also good. A regenerated bath was put into normal operation.

Введение

Кадмиевые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и хорошей защитной способностью по отношению к стальным изделиям, особенно в условиях влажного морского климата. Кроме того, кадмий отличается высокой эластичностью и сохраняет способность к пайке в течении длительного времени [1, 2]. Процессы кадмирования применяются в России на предприятиях военной, авиакосмической, кораблестроительной отраслей. При этом в некоторых случаях встает вопрос качества кадмиевого покрытия, в особенности с точки зрения кроющей способности электролитов.

Лучшими электролитами для нанесения кадмиевых покрытий до сих пор считаются цианидные, они обладают высокой кроющей способностью [3] и стабильностью при эксплуатации. Однако их применение в современном производстве

сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ).

Из нецианистых электролитов в настоящее время наибольшее распространение в промышленности получили сульфатно-аммонийные электролиты кадмирования с уротропином и диспергатором НФ. Они позволяют осаждать гладкие светлые мелкокристаллические покрытия даже на сложно профилированные изделия. Примерный состав таких электролитов следующий, г/л:

- кадмий сернокислый кристаллогидрат	40-60
- аммоний сернокислый	240-250
- уротропин	15-20
- диспергатор НФ (35%-ный раствор)	50-100

pH электролита 4-6 единиц. Для улучшения качества покрытия рекомендуется дополнительное введение в электролит добавок, способствующих улучшению качества покрытия.

Гальванотехника и обработка поверхности

тельно вводить смачиватель ОП-7, ОП-10 или ОС-20 в количестве 0,7-1,2 г/л [1, 2].

Такой электролит имеет некоторые недостатки:

1. Диспергатор НФ, представляющий собой продукт сульфирования нафталина с последующей его конденсацией с формальдегидом, рекомендуется в первую очередь в строительной промышленности для придания бетонным смесям и строительным растворам подвижности, применяется в изготовлении тротуарной плитки, бордюров и других изделий из бетона в формах с целью увеличения их поверхностной прочности. По этой причине требования к качеству продукта намного ниже, чем необходимо для гальванического производства, и действие диспергатора НФ из разных партий может сильно отличаться (вплоть до отрицательного эффекта).

2. Высокое солесодержание в электролите приводит к эффекту высыпивания вышеуказанных смачивателей, их частичной коагуляции и, в результате, наличию на поверхности электролита желеподобных образований, налипающих на детали при их погружении в раствор и локально ухудшающих качество покрытия.

3. Несмотря на достаточно высокую кроющую способность, электролит обладает довольно узким диапазоном катодной плотности тока (до 1-1,5 А/дм²).

На кафедре ТНВиЭП Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева совместно с фирмой «ПК НПП СЭМ.М» разработаны новые добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования:

- ЦКН-04, представляющая собой смесь продуктов конденсации гексаметилентетрамина (уротропина) и дихлорэтана и обладающая аналогичным диспергатору НФ действием [3];

- ЦКН-04С, представляющая собой смесь неионогенных поверхностно-активных веществ и выполняющая роль смачивателя, обладающего неограниченной растворимостью в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования [4] и не приводящего к появлению желеподобных сгустков;

- диспергатор НФ-М, являющийся улучшенной модификацией торгового продукта диспергатор НФ и предназначающийся для применения на предприятиях, строго следующих отраслевым инструкциям [5];

- ЦКН-34, являющаяся флокулянтом и предназначенная для удаления из кислых электролитов мелкодисперсных примесных частиц [6].

В рамках данной работы было изучено влияние вышеперечисленных добавок на свойства длительно эксплуатировавшегося в цеховых условиях сульфатно-аммонийного электролита и на качество кадмииевых покрытий. Электролит кадмирования, практически вышедший из строя,

был предоставлен для исследований одним из Российских предприятий, причем, со слов представителей предприятия, попытки корректировки электролита диспергатором НФ или смачивателем (ОП-7) не приводили к получению покрытий удовлетворительного качества.

Методика эксперимента

Данные по содержанию основных компонентов электролита приведены на основании результатов химического анализа, проведенного заводской лабораторией предприятия, предоставившего электролит для исследования.

pН электролита контролировался при помощи стационарного pH-метра «АНИОН 4100».

Наличие примеси железа в электролите определялось качественно по реакциям с роданидом калия, желтой и красной кровяными солями.

При изучении кроющей способности электролитов применялся критерий кроющей способности и способ его измерения, предложенные в [4].

Электроосаждение кадмия проводили в прозрачной (изготовленной из оргстекла) ячейке Хулла (ЯУ-270) на медные катодные пластины, предварительно подготовленные по стандартной методике, в течении 5 минут при средней катодной плотности тока 2 А/дм² (токовая нагрузка на ячейку 1 А).

Внешний вид осадков кадмия и допустимую катодную плотность тока определяли визуально, пользуясь т.н. «шкалой первичного распределения плотностей тока».

Фильтрацию электролита осуществляли при помощи воронки и складчатого фильтра с маркировкой «белая лента».

Результаты экспериментов и их обсуждение

Содержание основных компонентов электролита находится в допустимых пределах, рекомендуемых технической литературой, г/л:

- кадмий сернокислый кристаллогидрат	49
- аммоний сернокислый	248
- уротропин	17

pН электролита несколько выше нормы – 6,5 единиц.

Внешний вид электролита – непрозрачный красновато-коричневый. При фильтрации через фильтр «белая лента» электролит остается мутным, сохраняет окраску, хотя на фильтре наблюдается желто-коричневый осадок. Качественные реакции на железо показали его отсутствие, соответственно происхождение загрязнения иное. При длительном отстаивании (около месяца) электролит становится прозрачным бледно-желтым, на дне наблюдается бурый осадок.

Электролит для исследований был разделен на 2 части. Проба 1 - электролит в исходном состоянии. Проба 2 - электролит, осветленный естественным путем (длительным отстаиванием).

1. Исследование пробы 1.

Тестирование электролита в ячейке Хулла показало, что кадмий осаждается из него в виде темного шероховатого осыпающегося покрытия; только в области низких катодных плотностей тока (приблизительно до $0,3 \text{ A}/\text{dm}^2$) покрытие компактное, с коричневатым оттенком. После корректирования pH электролита разбавленной серной кислотой до 4,5 единиц диапазон осаждения компактных покрытий несколько расширился (до $0,5 \text{ A}/\text{dm}^2$), оттенок покрытия стал чуть более светлым. Далее добавки вводились в электролит с pH 4,5.

Введение добавки ЦКН-04С в количестве 4 и более мл/л приводит к существенному повышению плотности тока осаждения качественных покрытий до $5-6 \text{ A}/\text{dm}^2$ и изменению оттенка покрытия до серебристо-серого. При этом граница перехода от некачественных покрытий к удовлетворительным несколько размыта. При дополнительном введении диспергатора НФ-М или ЦКН-04 в количестве 5-7 мл/л хорошие покрытия осаждаются практически по всей пластине (до $7 \text{ A}/\text{dm}^2$), граница становится четкой, покрытие становится более глянцевым.

Критерий кроющей способности (K_{rc}) во всех случаях был в пределах 0,286-0,333, что соответствует о высокой кроющей способности.

На следующем этапе исследований проба 1 с pH 4,5 была обработана добавкой ЦКН-34 в количестве 10 мл/л. Через 15 минут после введения добавки и тщательного перемешивания электролита началась коагуляция загрязнения. После 30 минут раствор стал прозрачным, с желтоватым оттенком, на дно стакана выпал плотный бурый осадок, легко отделяемый декантацией или фильтрацией с применением фильтра «белая лента».

Осветленный электролит был снова протестирован на ячейке Хулла, причем результаты тестирования практически точно совпали с тестированием неосветленного электролита.

2. Исследование пробы 2.

Исследования отстоявшегося длительное время электролита (светлой его части) показали следующие результаты:

При pH 6,5 кадмий осаждается в виде темного шероховатого осыпающегося покрытия, только приблизительно до $0,3 \text{ A}/\text{dm}^2$ покрытие компактное, с коричневатым оттенком. При pH 4,5 единиц диапазон осаждения компактных покрытий несколько расширяется до $0,5 \text{ A}/\text{dm}^2$, оттенок покры-

тия становится чуть более светлым. Далее добавки вводили в электролит с pH 6,5 и 4,5 единиц.

В обоих случаях введение добавки ЦКН-04С в количестве 4 и более мл/л способствует получению светлых компактных кадмииевых покрытий в широком диапазоне катодных плотностей тока (до $4-5 \text{ A}/\text{dm}^2$ при pH 6,5 и до $5-6 \text{ A}/\text{dm}^2$ при pH 4,5).

Дополнительное введение диспергатора НФ-М или ЦКН-04 в количестве 5-7 мл/л приводит к осаждению качественных покрытий почти по всей тестовой пластине (до $7-8 \text{ A}/\text{dm}^2$) с четким переходом к «подгару» на самом краю, а само покрытие становится более глянцевым.

Критерий кроющей способности (K_{rc}) при исследовании пробы 2, как и в первом случае, соответствовал высокой кроющей способности (0,286-0,333).

Выходы

1. Кроющая способность исследованного электролита достаточно высока во всех случаях, что в первую очередь определяется основным составом электролита.

2. Добавка ЦКН-34 способствует удалению из электролита мелкодисперсных посторонних частиц, однако их наличие не оказывает решающего влияния на качество покрытий.

3. pH электролита в пределах 4,5-6,5 не оказывает существенного влияния на качество покрытий и технологические свойства электролита.

4. Добавка-смачиватель ЦКН-04С способствует осаждению покрытий удовлетворительного качества независимо от исходного состояния электролита (осветленный или содержащий мелкодисперсную взвесь).

5. Введение добавки ЦКН-04 или диспергатора НФ-М способствует получению глянцевых (полублестящих) покрытий также независимо от исходного состояния электролита.

6. Вышеперечисленные добавки могут быть рекомендованы к применению в промышленном производстве для восстановления работоспособности сульфатно-аммонийных электролитов кадмирования с уротропином и диспергатором НФ.

Литература

References

1. В.А.Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцовение. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977/ V.A.Ilin. Zn, Cd and Pb Plating. Plater's library., L., Mashinostroenie. 1977.
2. Ф.Ф.Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987

Гальванотехника и обработка поверхности

F.F. Azhigin et al. Electroplating Reference book. Ed. By A.M. Ginberg., Metallurgy, 1987.

3. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Кроющая способность электролитов кадмирования. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2013 – Т. XXI, № 4, с.30-33

Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Covering Power of Cadmium Plating Solutions.J.Electroplating &Surface Treatment. M., 2013, V. XXI, №4, P. 30-33.

4. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. К вопросу о кроющей способности электролитов. //Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015 – Т. XXIII, № 4, с. 20-24

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. Cadmium Plating from Ammonium Free Solution J.Electroplating & Surface Treatment. M., 2015, V. XXII, №4, P. 20-24.

5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Новый электролит кадмирования с добавкой модифицированного диспергатора НФ. Мир гальваники. - Санкт-Петербург, 2015 - №2 (30), с.21-24

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. New Cd Plating Bath with Modifyed Additives. J.Galvanic World. St. Petersburg, 2015, №2 (30), P. 21-24.

6. Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Аверин Е.В., Харламов В.И. Электроосаждение олова из кислых электролитов. //Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2007 – Т. XV, № 3, с.43-48;

Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Averin E.V., Kharlamov V.I. Electrodeposition of Tin from Acid Baths. J.Electroplating&Surface Treatment. M., 2007,V. XV, №3, P. 43-48.

Сведения об авторах

Смирнов Кирилл Николаевич – доцент, кафедра ТНВ и ЭП, фГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru

Кравченко Дмитрий Владимирович – аспирант

Архипов Евгений Андреевич – генеральный директор, ПК Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», Москва, 119049, ул.Крымский вал., 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , тел. 8 (495) 978-94-42

Information about authors

Smirnov Kirill N. – Ass. Prof., Ph.D., Dept. of Electrochemical Technology, D. Mendeleyev University Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya Sq., 9; Tel.: 8-499-978-59-90; E-mail: gtech@muctr.ru

Kravchenko Dmitrii V. – graduate student.

Arkhipov Evgenii A. – general director, PK "SEM.M", Moscow, 119049, Ul. Krymskii Val, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42.