

УДК 621.357.7

Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования

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

Ключевые слова: покрытие, кадмий, сульфатно-аммонийные электролиты, добавки, кроющая способность, наводороживание, прочностные и пластические характеристики.

Работа посвящена изучению влияния добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С на процесс наводороживания в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования.

Hydrogen Absorption in the Course of Cadmium Plating in Non-cyanide Baths

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

Key words: electrocoating, ammonium sulfate based baths, additives, covering power, hydrogen absorption, mechanical characteristics.

Cadmium plating from ammonium sulfate bath containing TSKN-04 and TSKN-04C as additives was studied paying special attention to the hydrogenation of the steel base. Effects of hydrogenation on the strength and elasticity of steel base have been studied for a number of steel types (Tables 1-4). Hydrogen absorption by steel base was shown to be very small in the presence of above-mentioned additives (Figs. 1-4). Results obtained allow to recommend this bath for plating cadmium on high-strength and spring steels.

Введение

Кадмиеевые покрытия в настоящее время востребованы в некоторых стратегически важных отраслях, например в военной отрасли, и, в частности, в области тактических и стратегических вооружений. В первую очередь эта востребованность обусловлена высокой коррозионной стойкостью кадмия в сочетании с хорошей защитной способностью по отношению к стальным изделиям, особенно в условиях влажного морского климата, что обеспечивает надежность изделия при хранении и эксплуатации.

Лучшими электролитами для нанесения кадмииевых покрытий до сих пор считаются цианистые, они обладают высокой кроющей способностью и стабильностью при эксплуатации. Однако их применение в современном производстве сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ). В связи с этим некоторые предприятия оборонной отрасли проявляют большой интерес к разработкам, исключающим применение цианидов, при сохранении таких технологических свойств электролитов, как крою-

щая способность, равномерность распределения покрытия по сложному профилю.

К таким электролитам относится разработанный на кафедре ТНВиЭП Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева совместно с фирмой НПП «СЭМ.М» сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавками ЦКН-04 и ЦКН-04С [1 - 4].

Кроме равномерности распределения покрытия на свойства изделия влияет степень наводороживания подложки и самого покрытия в процессе его нанесения, а также возможность удаления водорода путем термообработки. Наибольшую опасность представляет водород, внедренный в стальную основу, поскольку приводит к существенному ухудшению прочностных и пластических характеристик, особенно для высокопрочных и пружинных сталей, например 30ХГСА, 65С2ВА и прочих [5 - 9]. В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С на процесс наводороживания в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования.

Методика эксперимента

Для определения степени наводороживания стальных образцов проводили испытания механических свойств образцов на испытательной машине Zwick/Roell Z100 по ГОСТ 1497-84 [10].

Определение склонности образцов с нанесенным кадмievым покрытием к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) проводилось на образцах из стали 30ХГСА с искусственно созданными концентраторами напряжений (клинообразный надрез по середине длины образца) по режиму статического напряжения на машине ZST 3/3 (3000 кг) при напряжении (80–70% от предела прочности при разрыве образцов).

С целью получения сведений о влиянии нанесения кадмievого покрытия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04, ЦКН-04с на изменение механических свойств стали 30ХГСА, на образцы наносили кадмievое покрытие толщиной 15–20 мкм при плотности тока 2,5 – 3 А/дм². Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°C в течение 2 часов.

Количественное определение водорода на стальных образцах проводили в вакуумном анализаторе Galileo G8. В качестве образцов использовались:

- пластины из углеродистой стали марки 30ХГСА, размеры образцов перед покрытием 6x60x1 (мм), 4 штуки в партии,

- проволока из стали 65С2ВА, размеры образцов перед покрытием: Ø 5мм, высота 60 мм, 4 штуки в партии.

Для количественного определения водорода два образца от партии образцов с нанесенным кадмievым покрытием толщиной 15–20 мкм подвергались термообработке в атмосферной печи для обезводороживания при температуре 200°C в течение 2-х часов. Оставшиеся два образца термообработку не проходили. Затем один термообработанный и один не термообработанный образец с кадмievым покрытием помещались в раствор щелочного снятия покрытия (без выделения водорода). Далее каждый из образцов отдельно размечался под размер тигля анализатора водорода (6x6x1 мм) и вырезался ножницами.

Во встроенной импульсной печи происходило сплавление образца, при этом происходило измерение содержания водорода (другие газы в этот момент не определяются).

Система детектирования в анализаторе состоит из прецизионной термостабилизированной термокондуктометрической ячейки для анализа водорода, которая автоматически регулирует их базовый сигнал во время паузы между измерениями. Все мешающие компоненты отфильтровываются с помощью реагентов еще до того, как они попадут на детектор.

Обсуждение результатов

Определение степени наводороживания
основы стальных образцов и влияние технологии нанесения кадмievого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА.

Важным фактором, способным снизить механические свойства сталей, является наводороживание. Наводороживание сталей вызывает уменьшение их пластических характеристик при кратковременном разрыве и приводит к снижению длительной прочности под нагрузкой. Такое изменение механических свойств принято связывать с водородной хрупкостью [5]. Водород, диффундирующий в кристаллическую решетку металла, способен взаимодействовать с различного рода дефектами, имеющимися в металле. Накопление водорода в дефектах металла вызывает значительное ухудшение эксплуатационных характеристик материала [9].

Наиболее опасно влияние водородной хрупкости проявляется при наводороживании высокопрочных и закаленных сталей. Для углеродистых сталей вероятно взаимодействие водорода с углеродом с образованием углеводородных соединений, что может приводить к необратимым изменениям структуры.

Водород может диффундировать в стальную подложку при проведении операций подготовки поверхности (катодное электрообезжиривание, травление, активация), так и при нанесении покрытия [5, 6]. Количество водорода, выделяющегося совместно с осаждением кадмия на катоде, зависит от выхода по току кадмия. Выход по току выражает процентную долю полезного расхода тока, затраченного на осаждение кадмия. Остальная часть тока расходуется на побочные процессы, прежде всего на выделение водорода [9].

Для изучения влияния технологии нанесения кадмииевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА были подготовлены заготовки для образцов с последующей термообработкой на прочность $\sigma_b = 110 \pm 130$ кгс/мм² (1079÷1275 МПа) по режиму: закалка 900 °C, выдержка 30 минут, охлаждение в масле, отпуск 520 °C 1 час, охлаждение на воздухе. После проведения термообработки из заготовок были изготовлены образцы для исследования стандартных механических свойств и для испытаний на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) [10].

Замедленное хрупкое разрушение (ЗХР) нагруженных стальных деталей и узлов с ис-

кусственно созданными концентраторами напряжений, происходит в условиях эксплуатации изделия в результате длительного действия статических нагрузок [7]. Ранее установлено [8, 10], что развитие ЗХР характерно для высокопрочных сталей, содержащих мартенсит: мартенситостареющих, мартенситных и метастабильных аустенитных сталях.

На образцы наносили кадмиеевое покрытие, из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии композиции ЦКН-04, толщиной 15-20 мкм при плотности тока 2,5 - 3 А/дм². Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°C в течение 2 часов. Полученные данные представлены в таблице 1.

Данные по изменению механических свойств образцов из стали 30ХГСА с кадмииевым покрытием после проведения термообработки представлены в таблице 2.

Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с кадмииевым покрытием (15-20 мкм), нанесенным из сульфатно-аммонийного электролита с добавлением ЦКН-04 (10 мл/л) в присутствии композиции ЦКН-04с (7 мл/л), после проведения термообработки в лабораторной муфельной печи

Таблица 1. Механические свойства термообработанных образцов из стали 30ХГСА до нанесения покрытия

Table 1. Mechanical characteristics of unplated steel samples (30 HGSA) subjected heat treatment

№ п/п	Маркировка Designation	Диаметр Ø, мм Diameter, mm	Условный пре- дел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа Yield strength, MPa	Временное со- противление σ_b , МПа Ultimate strength, MPa	Относитель- ное удлине- ние δ_5 , % Relative elongation, %	Относитель- ное сужение ψ , % Relative thinning, %
1	1	5,00	1030	1130	14,5	55,0
2	2	5,00	1030	1130	15,0	55,5
3	3	4,99	1020	1140	16,0	56,0

Таблица 2. Механические свойства термообработанных образцов из стали 30ХГСА с кадмииевым покрытием, полученным из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с

Table 2. Mechanical characteristics of unplated steel samples (30 HGSA) with cadmium coating deposited from ammonium sulfate bath with TSKN-04 and TSKN-04c additives

№ п/п	Режим обез- водорожи- вания Dehydration regime	Диаметр Ø, мм Diameter, mm	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа Yield strength, MPa	Временное со- противление σ_b , МПа Ultimate strength, MPa	Относитель- ное удлине- ние δ_5 , % Relative elongation, %	Относитель- ное сужение ψ , % Relative thinning, %
1	200 С 2 ч	4,98	1030	1130	15,0	56
2		5,01	1020	1130	14,5	56
3		5,01	1020	1120	15,0	56

Таблица 3. Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием в присутствии композиции ЦКН-04с после проведения термообработки
Table 3. Mechanical characteristics of unplated steel samples (30 HGSA) with cadmium coating deposited from ammonium sulfate bath after thermal treatment of plated specimens

№ п/п	Маркировка Designation	Диаметр \varnothing , мм Diameter, mm	Условный пре- дел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа Yield strength, MPa	Временное со- противление σ_b , МПа Ultimate strength, MPa	Относитель- ное удлинение δ_s , % Relative elongation, %	Относитель- ное сужение ψ , % Relative thinning, %
1	1	5,02	1020	1120	15,0	56,0
2	2	5,02	1010	1120	16,5	57,0
3	3	5,01	1020	1120	17,0	57,0

Таблица 4. Результаты испытаний ЗХР.

Table 4. Results of test ZXP

Вид покрытия, Режим обезводороживания Coating type, conditions of dehydogenation	Маркировка Designation	$0,8\sigma_b$, МПа MPa	Площадь сече- ния S_{mm^2} mm ² Cross-section area, mm ²	Нагрузка P, кгс Load, P, kgs	Время до раз- рушения, ч Time for destruction, h
Кд15 хр. 200 °C – 2 ч	17	1336	16,3	2175	550
	18	1336	16,0	2150	550
	19	1336	16,2	2165	550

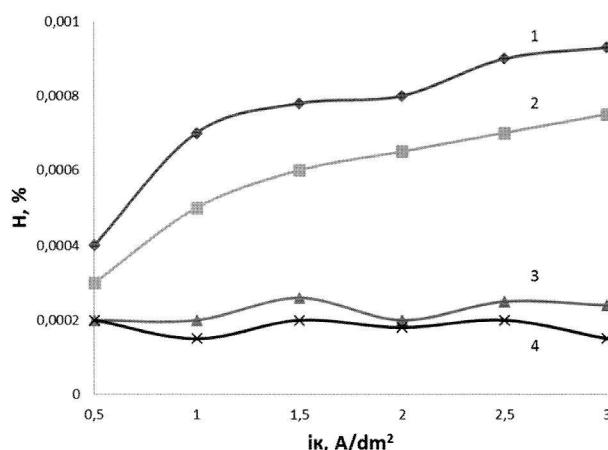


Рис. 1. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита г/л: $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (50), $(NH_4)_2SO_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), при $pH=4$: 1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмиевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмиевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.1. Hydrogenation of 30 HGSA – steel specimens. Bath composition (g/l): $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (50), $(NH_4)_2SO_4$ (200), ЦКН-04 (10 ml/l), при pH 4: 1. - Cd-plated; 2. - Same after the removal of hydrogen; 3. - Same after stripping Cd coating; 4. - Same as № 3 with additional hydrogen desorption

при температуре 200 °C в течении 2 часов представлены в таблице 3.

Данные показывают, что кадмирование из исследуемого электролита с последующим обезводороживанием образцов, не влияет на прочностные и пластические характеристики стали 30ХГСА (1079±1275 МПа).

Проведены испытания на склонность к ЗХР при нагрузке $0,75-0,85 \cdot \sigma_b$ и базе испытания 470-480 часов. Испытания проводились на круглых образцах из углеродистой стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием толщиной 15-20 мкм и искусственноенным концентриатором напряжения (клинообразным надрезом) после проведения обезводороживания при температуре 200 °C в течении 2 часов. Вся партия образцов выдержала базу испытаний (табл. 4.)

Количественное определение содержания водорода в стали 30ХГСА и 65С2ВА

Из представленных на рисунках 1 - 4 зависимостей, можно сделать вывод о степени наводороживания образцов из сталей 30ХГСА и 65С2ВА при электроосаждении кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с. Количество водорода в образцах из сталей 30ХГСА и 65С2ВА до нанесения кадмиевого покрытия составляет 0,0001-0,0002%, что коррелирует с количеством водорода, перешедшим в стальную подложку образцов после

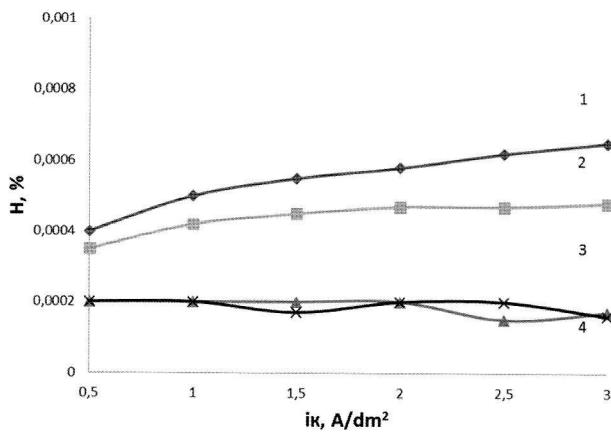


Рис. 2. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита г/л: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), ЦКН-04с (7 мл/л), при pH=4:
1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмииевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмииевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.2. Hydrogenation of 30HGSA – steel specimens. Bath composition (g/l): 1. – Cd-plated; 2. – Same after hydrogen desorption; 3. – Same after stripping Cd; 4. – Same as (3) with hydrogen desorption

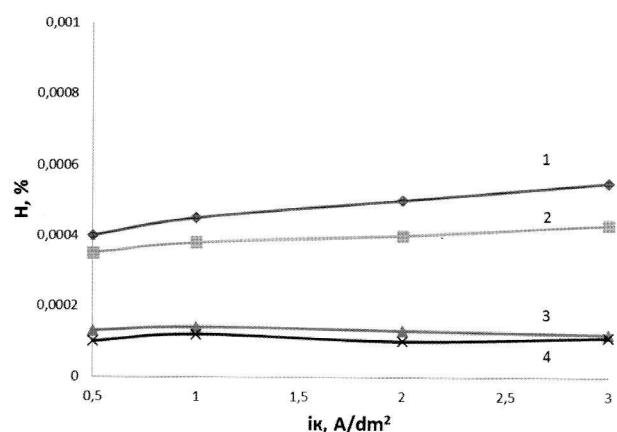


Рис. 4. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита г/л: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), ЦКН-04с (7 мл/л), при pH=4: 1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмииевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмииевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.4. Hydrogenation of 65S2VA – steel. Bath composition (g/l): 1. – Cd-plated; 2. – Same after hydrogen desorption; 3. – Same after stripping Cd; 4. – Same as (3) with hydrogen desorption

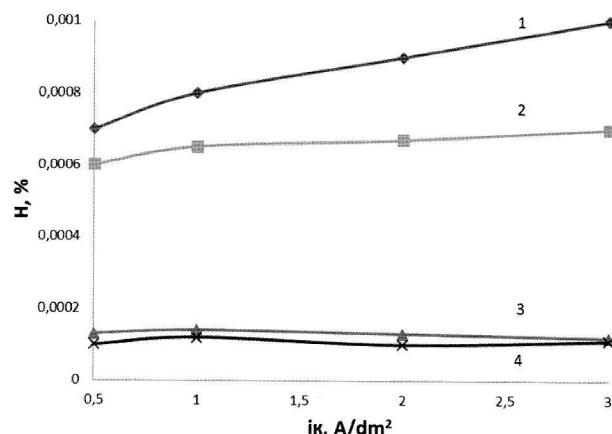


Рис. 3. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита г/л: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), при pH=4:
1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмииевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмииевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.3. Hydrogenation of 65S2VA – steel. Bath composition (g/l): 1. – Cd-plated; 2. – Same after hydrogen desorption; 3. – Same after stripping Cd; 4. – Same as (3) with hydrogen desorption

нанесения кадмииевого покрытия толщиной 15–20 мкм в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 3,0 А/дм².

Зависимости, представленные на рисунках 2, 4, показывают, что введение в состав исследуемого электролита добавки ЦКН-04с приводит

к снижению количества водорода как в стальной подложке образцов, так и в кадмииевом покрытии. Этот эффект, вероятно, может быть объяснен тем, что добавка ЦКН-04с создает на поверхности катода дополнительные затруднения для диффузии атомарного водорода в стальную основу и в кадмииевое покрытие.

Выводы

Получены сведения о степени наводороживания образцов из сталей 65С2ВА и 30ХГСА при электроосаждении кадмия из исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

Показано, что кадмирование из исследуемого электролита с последующим обезводороживанием образцов, не ухудшает прочностные и пластические характеристики стали 30ХГСА (1079÷1275 МПа).

Испытания для количественного определения водорода на стальных образцах в вакуумном анализаторе показали, что количество водорода в образцах из сталей 30ХГСА и 65С2ВА до нанесения кадмииевого покрытия соответствует количеству водорода, перешедшего в стальную подложку образцов после нанесения кадмииевого покрытия толщиной 15–20 мкм в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 3,0 А/дм².

Результаты проведенной работы позволяют рекомендовать сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавками ЦКН-04 и ЦКН-

04С для нанесения кадмийевых покрытий на изделия из высокопрочных и пружинных сталей.

Литература References

1. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2013.- №4.- С. 30-32.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Covering power of Cd plating bath. J.Electroplating and Surface Treatment. 2013. - №4, P. 30-32.
2. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. К вопросу о кроющей способности электролитов// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2015.- №3.- С. 30-34.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. On the covering power plating baths. J.Electroplating and Surface Treatment. 2015. - №3, P. 30-34.
3. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Безаммонийный электролит кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2015.- №4.- С. 20-24.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Ammonium-free Cd plating bath. J.Electroplating and Surface Treatment. 2015. - №4, P. 20-24.
4. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2016.- №2.- С.35-38.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Additives for ammonium sulfate Cd plating bath. J.Electroplating and Surface Treatment. 2016. - №2, P. 35-38.
5. Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальвано-химических покрытий. — М. Энергоатомиздат, 2002. — 320 с.
Maksimchuk V.P., Polovnikiv S.P. Hydrogen cracking of high-strength steels after electroplating. M.: Energoatomizdat, 2002. 320 p.
6. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. ЙІ.: Изд-во ЛГУ, 1975. 412 с.
Beloglazov S.M. Steel hydrogenation in electrochemical processes. L.: State University, 1975. 412 p.
7. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974. 245 с.

Azhogin F.F. Corrosion cracking and protection of high-strength steel. M.: Metallurgy, 1974. 245 p.

8. Коррозионное растрескивание металлов / под общ.ред. В.В. Романова. М.: Машгиз, 1960. 186 с.

Corrosion cracking of metals. M.: Mashgiz, 1960. 186 p.

9. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. /Под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева.- М.: Глобус, 2008.-252с.

Okulov V.V. Zn-plating. Technology. M.: Globus, 2008. 252 p.

10. Никифоров А.А., Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности// Труды ВИАМ.- № 12(48).- 2016.- С. 93-102.

Nikiforov A.A., Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A., Zakirova L.I., Vinogradov S.S. On the Use of Cadmium Ammonium Sulfate Bath with TSKN-04 Additive for aviation industry. Proc. of VIAM, №12(48), 2016, P.93-102.

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, ООО ПК «НПП СЭМ.М», Москва, 127427, ул.Б.Марфинская, д.1, кор.2, оф.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.Mendeleev University Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya Sq., 9; Tel.: 8-499-978-59-90; E-mail: gtech@muctr.ru

Kravchenko Dmitrii V. – post graduate student.

Arkhipov Evgenii A. – general director, NPP "SEM.M" Co., Moscow, 127427, Ul. B.Marfinskaya, 1-2, office 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/