

Безаммонийный электролит кадмирования

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

Ключевые слова: покрытие, кадмий, безаммонийные электролиты, кроющая способность, рассеивающая способность, катодный выход по току

В работе исследованы технологические характеристики сульфатного безаммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04С. Проведены исследования его кроющей способности (КС) и рассеивающей способности по металлу (PCM), катодного выхода по току. Показано влияние на технологические характеристики электролита добавки ЦКН-04С, представляющей собой композицию неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ). Разработанный электролит несколько уступает сульфатно-аммонийному электролиту кадмирования с добавкой диспергатора НФ-М по КС и PCM, однако за счет отсутствия в составе аммонийных солей может быть с успехом применен на Российских предприятиях.

Cadmium Plating from Ammonium Free Solution

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

Key words: coating, cadmium, ammonium free solutions, covering power, throwing power, current efficiency

New formulation of ammonium-free cadmium plating bath was developed and tested (Table 1) using slot cell (Fig.1). Covering and throwing power of the new bath are lower than those of ammonium-containing bath (Fig.3, Table 1), however, it is compensated by much higher operating current density which allows to use initial current strike to produce Cd layer at low-current density areas. Current efficiency is higher than that in ammonium-containing bath especially at higher current densities (Fig.2).

Введение

Последние десятилетия для повышения коррозионной стойкости защитных покрытий цинком все шире применяется его легирование другими металлами, например железом, никелем, кобальтом. Такие покрытия нашли применение в автомобильной промышленности Европы и Японии, отчасти России. Сплавы цинка с никелем (до 14–16% никеля) и железом (до 20–25% железа) не уступают кадмиевым покрытиям по

коррозионной стойкости, обладая при этом анодным характером защиты по отношению к стали [1]. Однако существуют определенные технологические особенности осаждения сплавов, такие как зависимость состава сплава от катодной плотности тока, температуры, гидродинамического режима, соотношения концентраций компонентов. Это влечет за собой трудности эксплуатации электролитов, невозможность нанесения равномерного по составу, а соответственно и по

свойствам, покрытия на сложнопрофилированные изделия. Кроме того коррозионная стойкость сплавов цинка в условиях влажного морского климата, особенно тропического, недостаточна. Наиболее высокую коррозионную стойкость в таких условиях и при сохранении анодного характера имеют кадмиевые покрытия.

По этим причинам покрытия кадмием, несмотря на его токсичность, до сих пор применяются во многих важных отраслях отечественной промышленности – космической, авиа- и космической, производстве военной техники, ответственной автоматики и др. Кроме высокой коррозионной стойкости кадмий обеспечивает еще такие свойства, как высокая эластичность, способность к пайке после длительного хранения [2, 3].

В последнее время интерес к кадмиевым покрытиям, а соответственно и к технологиям его нанесения, в России несколько вырос по сравнению с предыдущими десятилетиями, что связано с некоторым подъемом отечественного производства и импортозамещением.

Лучшими электролитами для нанесения кадмиевых покрытий до сих пор считаются цианидные, однако их применение в современной промышленности сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильно-действующим ядовитым веществом (СДЯВ).

В настоящее время наиболее перспективной заменой цианидным электролитам кадмирования для применения в промышленности являются сульфатно-аммонийно-уротропиновый электролит с диспергатором НФ и сульфатно-аммонийный электролит с диспергатором НФ-М. Они позволяют осаждать гладкие светлые мелко-кристаллические покрытия даже на сложнопрофилированные изделия, но имеют существенный недостаток – наличие в составе ионов аммония, причем в высокой концентрации (порядка 1,5–2,0 М) [4]. При такой концентрации аммония обезвреживание сточных вод представляет большую проблему – простые реагентные методы не обеспечивают нужной степени очистки. Необходимо применение специальных технологий и оборудования, имеющего высокую стоимость и требующего больших затрат на его обслуживание.

На кафедре Технологии электрохимических процессов Российской химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева совместно с фирмой «НПП СЭМ.М» разработан сульфатный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04С,

не содержащий аммонийных солей или каких-либо других лигандов, образующих прочные комплексы с металлами. Добавка ЦКН-04С представляет собой композицию неионогенных поверхностно-активных веществ.

В рамках данной работы были проведены исследования кроющей и рассеивающей способности сульфатного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04С, катодного выхода по току и дан сравнительный анализ с сульфатно-аммонийным электролитом с диспергатором НФ-М.

Методика эксперимента

Все электролиты и вспомогательные растворы готовили с применением дистиллированной воды по ГОСТ6709-72 и химических реактивов квалификации не ниже «ч.».

При изучении кроющей способности электролитов электроосаждение металла проводили в прозрачной (изготовленной из оргстекла) ячейке Хулла на медные катодные пластины, предварительно подготовленные по стандартной методике, в течении 15 минут при токовой нагрузке 0,5 и 1,0 А, что соответствовало средней катодной плотности тока 2 А/дм². В процессе электроосаждения визуально фиксировалось время образования сплошного слоя металла покрытия в области низких катодных плотностей тока. Для количественной оценки кроющей способности электролитов применялся критерий K_{kc} , предлагаемый в [5] – величину, обратную произведению токовой нагрузки в А на время в сек. ($K_{kc} = 1/I \cdot \tau$).

Катодный выход по току кадмия определяли по разнице масс медных образцов площадью 0,1 дм², предварительно подготовленных по стандартной методике, после нанесения покрытия и до нанесения. Покрытия наносили в гальваностатическом режиме с помощью стабилизированного источника питания Б5-47. Время эксперимента рассчитывали так, чтобы толщина покрытия составляла не менее 10 мкм, и фиксировали с помощью секундомера.

Расчет выхода по току проводили по формуле:

$$BT\% = \Delta m : (q_{Cu} \times I \times \tau) \times 100,$$

где Δm – масса металла, выделившегося на катоде, г; q_{Cu} – электрохимический эквивалент меди, г/А·ч; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, час.

Рассеивающую способность электролитов по металлу определяли согласно ГОСТ 9.309-86 в стандартной щелевой ячейке (см. рис.1) с десяти-

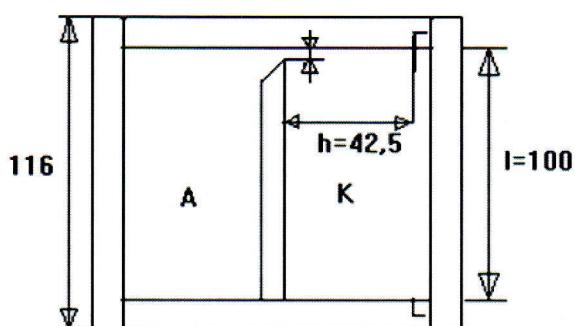


Рис. 1. Щелевая ячейка
Fig.1. Slot cell

секционным разборным катодом на медных катодных пластинах, предварительно подготовленных по стандартной методике. Ячейка имеет длину катода $l=100$ мм, ширину катодного пространства $h=42,5$ мм. В этой ячейке отношение максимальной плотности первичного распределения тока к минимальной равно 10, что позволяет исследовать рассеивающую способность электролитов в довольно широком диапазоне плотностей тока.

Уравнение для расчета рассеивающей способности (%) в этой ячейке имеет следующий вид:

$$PC_M = [1 - (\Sigma |b_n| / \Delta m_{cp})] \cdot 3,185 \times 100,$$

где: $b_n = \Delta m_n / \Delta m_{cp}$ для каждой n -ой из десяти секций; Δm_n - масса осаждаемого на n -ой секции металла, г; $\Delta m_{cp} = [\Sigma \Delta m_n] : 10$

Экспериментальная часть

Предварительные эксперименты показали, что в сульфатном электролите кадмирования для создания приемлемой электропроводности необходимо введение 100-120 г/л натрия сернокислого, при этом предельно допустимая концентрация сульфата кадмия (в пересчете на кристаллогид-

рат) составляет 200 г/л, а дальнейшее ее повышение приводит к кристаллизации солей.

Тестирование в ячейке Хулла (ЯУ-270) электролита, содержащего только сернокислые соли кадмия и аммония, показало, что кадмий осаждается из него в виде темного шероховатого грубокристаллического покрытия, а в области низких катодных плотностей тока покрытие вовсе отсутствует. Введение добавки ЦКН-04С в количестве 5 и более мл/л способствует получению светлых компактных кадмииевых покрытий в широком диапазоне катодных плотностей тока (верхний предел качественных покрытий зависит от концентрации кадмия в электролите), причем область низких плотностей тока на тестовой пластине через некоторое время прокрывается полностью.

Таким образом, при исследовании технологических свойств сульфатного электролита содержание сернокислого кадмия варьировалось от 50 до 200 г/л. Для сравнения был выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с диспергатором НФ-М. Составы исследуемых электролитов кадмирования приведены в таблице 1.

Исследование кроющей способности электролитов

Результаты исследования кроющей способности электролитов представлены в таблице 2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокой КС обладает сульфатно-аммонийный электролит, но допустимая катодная плотность тока в нем относительно невысока. У сульфатного электролита КС снижается

Таблица 1. Составы исследуемых электролитов
Table 1. Composition of baths tested

Компонент Component	Электролит №, содержание компонента, г/л Bath №, concentrations of components, g/l				
	1	2	3	4	5
Кадмий сернокислый $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	50	100	150	200	50
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	100	100	100	100	-
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	-	-	-	-	250
Добавка ЦКН-04С, мл/л AdditivTSKN-04S, ml/l	7	7	7	7	-
Диспергатор НФ-М, мл/л AdditivNF-M, ml/l	-	-	-	-	10

Таблица 2. Показатели кроющей способности электролитов
Table 2. Criteria of covering power of electrolytes

№ электролита Bath №	Ток I, A Current, A	Время τ , сек. t, sek.	Критерий Criteria $K_{kc} = 1/I \cdot \tau$	Внешний вид покрытий Appearance of the coatings
1	1	6	0,166	Светлое, гладкое, подгар после 1 А/дм ² Dull, roughness, above 1 A/dm ²
2	1	6	0,166	Светлое, гладкое, подгар после 1,8 А/дм ² Dull, roughness, above 1,8 A/dm ²
3	1	12	0,083	Светлое, гладкое, подгар после 3,5 А/дм ² Dull, roughness, above 3,5 A/dm ²
4	1	15	0,067	Светлое, гладкое, подгар после 7 А/дм ² Dull, roughness, above 7 A/dm ²
5	1	<3	0,333	Светлое, гладкое, подгар после 2 А/дм ² Dull, roughness, above 2 A/dm ²

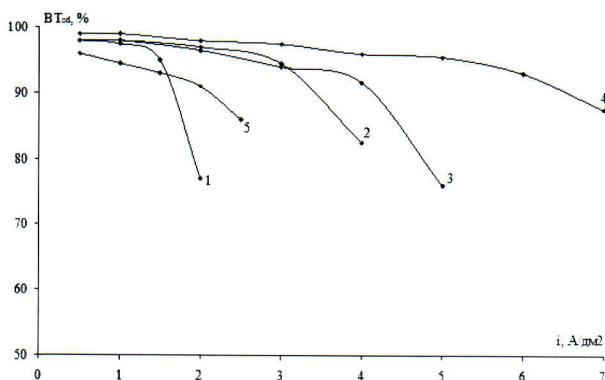


Рис. 2. Зависимость выхода по току кадмия от катодной плотности тока (номера кривых соответствуют номерам электролитов)

Fig. 2. Effect of current density on current efficiency (curves numbers correspond with the numbers of baths)

ется с ростом концентрации кадмия, но при этом существенно возрастает допустимая плотность тока до 7 А/дм², соответственно при высокой концентрации металла возможно применение такого технологического приема, как толчок тока, для прокрытия труднодоступных участков деталей.

Исследование рассеивающей способности и выхода по току кадмия

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости выхода по току кадмия и рассеивающей способности по металлу электролитов кадмирования.

В сульфатно-аммонийном электролите наблюдается высокий катодный выход по току только в области низких значений плотностей тока. Выше 0,5 А/дм² он плавно снижается, достигая примерно 80% при плотности тока около 2 А/дм²,

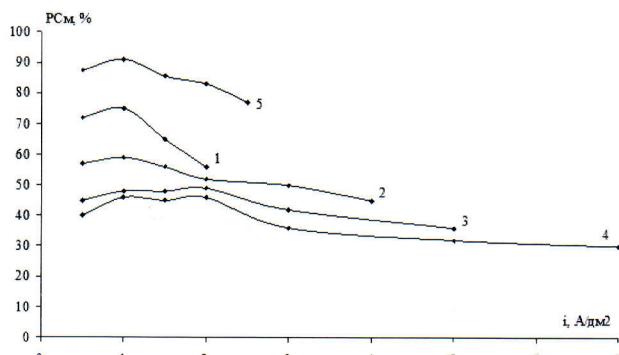


Рис. 3. Зависимость рассеивающей способности по металлу электролитов кадмирования от катодной плотности тока (номера кривых соответствуют номерам электролитов)

Fig. 3. Effect of current density on throwing power (curves numbers correspond with the numbers of baths)

после чего начинается осаждение рыхлого покрытия.

В сульфатном электролите кадмирования выход по току близок к 100% во всей области осаждения качественных покрытий, что косвенно свидетельствует о низкой степени наводороживания. При превышении допустимой катодной плотности тока, зависящей от концентрации кадмия, выход по току резко снижается, наблюдается выделение водорода, при этом само покрытие имеет неудовлетворительное качество. Таким образом, если имеется вероятность наводороживания (вследствие низкого выхода по току), то при этом осаждаются некачественные покрытия (катодная плотность тока завышена) и наоборот, если покрытие хорошее, то наводороживание минимально. Этую особенность процесса необходимо учитывать

Гальванотехника и обработка поверхности

при нанесении кадмievого покрытия на высокопрочные и пружинные стали.

Рассеивающая способность сульфатно-аммонийного электролита с диспергатором НФ-М выше, чем у сульфатного электролита с добавкой ЦКН-04С, особенно в области оптимальной катодной плотности тока ($0,8\text{--}1,2 \text{ A}/\text{дм}^2$). Это обстоятельство вполне объяснимо наличием в первом электролите аммония в качестве лиганда, образующего с кадмием комплексный ион. При этом значения РСМ сульфатного электролита не ниже, чем у большинства бесцианидных электролитов.

Выводы

1. В сульфатном электролите кадмирования с добавкой ЦКН-04С катодный выход по току кадмия близок к 100% и резко снижается при превышении допустимой катодной плотности тока с ухудшением качества покрытия. Это снижает риск наводороживания готового изделия при покрытии кадмием.

2. Сульфатный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04С при высокой концентрации кадмия в растворе позволяет осуществлять такой технологический прием, как «толчок тока» в начале электролиза для прокрытия труднодоступных участков деталей.

3. Рассеивающая способность по металлу сульфатного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04С в сочетании с высокой кроющей способностью позволяет рекомендовать его применение в серийном производстве.

4. Безаммонийный бесцианидный электролит кадмирования может применяться на предприятиях в отсутствие сложных многоступенчатых схем очистки сточных вод.

Литература References

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». - М. «Глобус», 2008, с. 102-116.
2. В.А.Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцовование. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.
3. Okulov V.V. Zinc Plating. Processes and Technology. Addendum to the J. "Electroplating and Surface Treatment", M., Globus, 247 p.
4. В.А.Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцовование. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.
5. V.A. Iljin. Zinc, Cadmium, Tin and Lead Plating. Library of Plater. L., Mashinostroenie, 1977.

3. Ф.Ф.Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987.

F.F.Azhogin and other. Electroplating. Technical Dictionary. Ed. A.M.Grinberg. M., Metallurgy, 1987.

4. 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., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. Covering Power of Cadmium Plating Solutions. //Electroplating and Surface Treatment. M., 2013. – v. XXI, №4, P. 30-33.

5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. К вопросу о кроющей способности электролитов. //Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015 – Т. XXIII, № 3, с. 30-34.

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. On the Covering Power of Plating Solutions // Electroplating and Surface Treatment. M., 2015. – v. XXIII, №3, P. 30-34.

Сведения об авторах

Смирнов Кирилл Николаевич – доцент, кафедра ТЭП, 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 Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», Москва, 127427, ул.Б.Марфинская, 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.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, NPP "SEM.M", Moscow, 127427, B.Marfinskaya Str., 1-2, office 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/