



На правах рукописи

Кравченко Дмитрий Владимирович

**Разработка
процесса электроосаждения кадмиевых
покрытий из сульфатно-аммонийного
электролита в присутствии ЦКН-04 и
ЦКН-04с**

05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2018

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Смирнов Кирилл Николаевич
доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФБГОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Соловьёва Нина Дмитриевна
профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина»

кандидат технических наук
Демаков Александр Геннадьевич
начальник научно-исследовательской лаборатории в составе научно-исследовательского отдела ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «___» _____ 2018 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 413).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 20___ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



В.Т.Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Защитные покрытия кадмием востребованы во многих стратегически важных отраслях промышленности - космической, авиа- и кораблестроении, военной технике, ответственной автоматике и других, поскольку до сих пор не нашли себе достойной замены.

Резьбовые соединения часто кадмируют для обеспечения хорошей свинчиваемости деталей. Продукты морской коррозии кадмия компактны и легко удаляются, что позволяет производить съем и замену, вышедших из строя, узлов и деталей в судостроении.

Для нанесения кадмиевых покрытий обычно применяют цианидные, сернокислые и комплексные сульфатно-аммонийные электролиты.

Цианидные электролиты обладают наиболее высокой PC_m и КС. Основным недостатком цианидных электролитов является их склонность к наводороживанию кадмируемых стальных изделий, что особенно критично для высокопрочных сталей и их ядовитость.

Кислые электролиты обладают низкой рассеивающей способностью и дают сравнительно более крупнокристаллические покрытия. Для улучшения структуры и равномерности кадмиевого покрытия в эти электролиты обычно вводят ПАВ. Одновременное присутствие нескольких ПАВ может оказывать более сильное влияние на кинетику электроосаждения и структуру кадмиевых покрытий.

Таким образом, разработка новых добавок и композиций ПАВ, с целью усовершенствования процесса электроосаждения равномерных по толщине кадмиевых покрытий на сложнопрофилированные детали из сталей различной твердости, является актуальной научно-технической задачей.

В качестве объекта исследования, как наиболее технологичный, выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования. Сульфатно-аммонийные электролиты по значению PC_m занимают промежуточное значение между сернокислыми и цианидными электролитами. Эти электролиты обладают высокой электропроводностью и поляризуемостью. Наводороживание в этих электролитах значительно меньше, чем в цианидных.

В присутствии добавок, полученных в рамках выполнения работы, сульфатно-аммонийные электролиты кадмирования по технологическим характеристикам способны заменить цианидные.

Цель работы и задачи исследования

Целью данной работы является разработка процесса кадмирования из сульфатно-аммонийного электролита с новой композицией ПАВ, способствующей повышению кроющей способности, PC_m сульфатно-аммонийного электролита кадмирования.

Исследуемый электролит в присутствии композиции добавок должен обеспечивать нанесение равномерного кадмиевого покрытия на сложнопрофилированные детали из углеродистой (30ХГСА) и высокопрочной (65С2ВА) стали в условиях работы на автооператорной линии с программным управлением, без применения экранов и дополнительных анодов.

В связи с этим в диссертационной работе ставятся следующие задачи:

1. Предложить новую композицию ПАВ для сульфатно-аммонийного кадмирования.
2. Определить влияние предложенной композиции ПАВ на электроосаждение ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования.

3. Получить сведения о степени наводороживания образцов из сталей 65С2ВА и 30ХГСА при электроосаждении кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии предложенной композиции ПАВ.

4. Провести испытания сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии предложенной композиции ПАВ в производственных условиях на автооператорной гальванической линии.

Научная новизна:

1. В работе впервые получена и введена в состав сульфатно-аммонийного электролита добавка ЦКН-04 (3 класс опасности). В качестве смачивателя, не коагулирующего в сульфатно-аммонийном электролите, выбрана добавка ЦКН-04с (3 класс опасности). Процессы восстановления кадмия в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с ранее не изучались.

2. Получены данные по влиянию добавки ЦКН-04 и ЦКН-04с на электроосаждение ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования.

3. Показано, что при введении композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в сульфатно-аммонийный электролит кадмирования, ингибирование катодного процесса начинается при значении потенциалов близких к стационарному (поляризация электрода в диапазоне $0,5 \div 0,6$ В), а область рабочих значений плотности тока начинается при нехарактерно низком для эффекта Лошкарева нижнем пределе.

4. Получены сведения об отсутствии наводороживания основы образцов из высокопрочной рессорно-пружиной стали (65С2ВА) и углеродистой стали средней прочности (30ХГСА) при электроосаждении кадмия из исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в широком диапазоне катодных плотностей тока.

5. Предложена методика количественного определения кроющей способности с использованием ячейки Хулла (Яу-270).

Практическая ценность:

1. В присутствии разработанной добавки ЦКН-04 сульфатно-аммонийный электролит кадмирования не уступает цианидному по кроющей способности.

2. Показана практическая значимость применения сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с для кадмирования конструкционных углеродистых сталей средней прочности (30ХГСА) и высокопрочных сталей (типа рессорно-пружинной стали 65С2ВА).

3. Циклом промышленных испытаний показана актуальность и практическая значимость применения сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с для нанесения кадмиевого покрытия на детали сложной конфигурации, как в автоматическом режиме в ваннах автооператорных линий с программным управлением, так и в стационарных ваннах без применения дополнительных анодов и/или изменения положения деталей в ванне.

4. Разработан сульфатно-аммонийный электролит кадмирования, способный сохранять свои технологические свойства в течение более 500 А·ч/л в условиях корректировки по основным компонентам (серноокислый кадмий, серноокислый аммоний, композиция добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с).

Личный вклад

1. Совместно с фирмой «НПП «СЭМ.М» разработаны технические условия на сульфатно-аммонийный электролит кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с ТУ 2499-010-18261586-15.

2. Совместно с ФГУП ВИАМ проведена работа по включению сульфатно-аммонийного электролита в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в состав нормативных отраслевых справочников. Разработана технологическая инструкция ТР 1.2.2504-2015 «Процесс кадмирования деталей из углеродистой стали средней прочности».

3. На основании технологической инструкции ТР 1.2.2504-2015, на АО «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение» разработан и внедрен в производство типовой технологический процесс «Кадмирование сульфатно-аммонийное» (акт внедрения типового технологического процесса ТТП № 59-I-V от 25.10.2016).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII Международной Конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании» - МВЦ «Крокус Экспо» - 2015г.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает в себя введение, обзор литературы, методики экспериментов, экспериментальную часть, содержащую результаты экспериментов и их обсуждение, выводы, библиографию. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 28 рисунков. Список литературы включает 71 наименование.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы. Определены основные цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическая ценность применения сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

Глава 1. Литературный обзор. Выполнен обзор приведенных в научно-технической литературе электролитов кадмирования, рассмотрены их достоинства и недостатки. Проанализированы сведения о различных ПАВ, применяемых электролитах кадмирования. На основании литературных данных сделан вывод об актуальности разработки новых добавок с целью совершенствования сульфатно-аммонийного электролита кадмирования.

Глава 2. Методическая часть. Для выполнения работы использовали образцы из углеродистой стали 30ХГСА, высокопрочной стали 65С2ВА, кадмиевых пластин и омедненных с одной стороны пластин фольгированного диэлектрика.

Для приготовления сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в лабораторных условиях использовали химикаты квалификации «х.ч.» (Реахим) и дистиллированную воду. В условиях производства, при проведении испытаний в ваннах автооператорной гальванической линии с программным управлением, для приготовления сульфатно-

аммонийного электролита кадмирования использовали химикаты квалификации не ниже «ч.» и воду 3-й категории по ГОСТ 9.314-90.

В качестве добавки ЦКН-04 в сульфатно-аммонийный электролит кадмирования вводился продукт конденсации гексаметилентетрамина ГОСТ 1381-73 и дихлорэтана ГОСТ 1942-86. Добавка ЦКН-04с разработана в «НПП «СЭМ.М», представляет собой композицию неионогенных ПАВ, выбрана в качестве смачивателя, не коагулирующего в сульфатно-аммонийном электролите.

Выход по току рассчитывался по привесу образца. Рассеивающую способность определяли согласно методике, приведенной в ГОСТ 9.309-86. Измерения проводили в щелевой ячейке Молера с пятисекционным разборным катодом.

Для определения кроющей способности предложены и применены две методики.

1. Электроосаждение кадмия проводилось в ячейке Хулла (Яу-270), заполненной электролитом (267 мл), на омедненные с одной стороны пластины фольгированного диэлектрика размерами 100x70x0,7 мм в течение 15 минут при силе тока 0,5 и 1,0 А. Критерием оценки кроющей способности по этой методике являлось время, достаточное для образования качественного кадмиевого покрытия при минимальных значениях катодной плотности тока на ячейке Хулла (при силе тока 0,5 А). При силе тока 1 А визуально оценивался внешний вид покрытия.

2. Осаждение кадмия проводилось при $i_k=1$ А/дм² в течение 15 минут на медную пластину размерами 150x20x0,5 мм, согнутую вдвое посередине, таким образом, чтобы внутренний зазор составлял 0,5 мм. После осаждения покрытие подвергалось хроматной пассивации. Образец одновременно имитировал реальную производственную деталь «пружина» из высокопрочной рессорно-пружинной стали 65С2ВА со схожей конфигурацией. Для осмотра пластина разгибалась, КС оценивалась по величине соотношения площади внутренней поверхности образца с нанесенным кадмиевым покрытием к общей площади внутренней поверхности образца, выраженное в процентах.

Определение диапазона плотностей тока, при которых возможно получение качественных кадмиевых покрытий из исследуемых электролитов, а также корректировка по добавкам ПАВ проводилась на омедненные катодные пластины (размер 100x70x0,7 мм) в угловой ячейке Хулла (Яу-270). Качество получаемых покрытий оценивалось визуально.

Поляризационные измерения проводились с помощью потенциостата Elins P-8 в электролитической ячейке ЯСЭ-2. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовались кадмиевые пластины. Рабочий электрод изготавливался площадью 0,01дм². Электродом сравнения служил стандартный хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1М1. Результаты измерений пересчитывались по отношению к стандартному водородному электроду. Поляризационные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме в интервале от 0 до -1450 мВ со скоростью 2,0 мВ/с без перемешивания электролита. Температура окружающей среды при записи поляризационных кривых 18-25°С.

Для проведения поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде, на последний предварительно электрохимически наносился слой кадмия толщиной 10-15 мкм из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования без добавок. Ячейку соединяли

с вращающимся дисковым электродом, затем снимали поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата Elis P-8 при скорости развертки 2 мВ/с. В исследуемом растворе кривые снимали при 3-х скоростях вращения диска (от 0 до 1000 об/мин). В растворе фона кривую снимали при скорости вращения около 1000 об/мин.

Исследования стандартных механических свойств стали 30ХГСА проводились совместно с ФГУП ВИАМ на испытательной машине Zwick/Roell Z100 по ГОСТ 1497-84. Испытания на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) стали 30ХГСА проводились совместно с ФГУП ВИАМ по режиму статического напряжения на машине ZST 3/3 (3000 кг). Испытания для количественного определения водорода на стальных образцах (30ХГСА, 65С2ВА) проводились в вакуумном анализаторе Galileo G8. Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°C в течение 2 часов.

Сравнительные коррозионные испытания проводили на образцах размером 100 x 50 мм и площадью 1дм² с нанесенным, из электролитов №1, №3 (таблица 3), а также из исследуемого сульфатно-аммонийного электролита №2 (в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с), кадмиевым покрытием толщиной 10 мкм, без хроматирования.

Для определения коррозионной устойчивости образцы полностью погружались в коррозионную среду (5% NaCl). Температура окружающей среды 20-25°C. Раствор заменялся ежедневно. Критерием оценки коррозионной устойчивости принято время до образования продуктов «белой» коррозии и площадь пораженной поверхности образца.

Определение содержания серноокислого кадмия и серноокислого аммония проводилось по методикам приведенным в ОСТ 107.460092.001-86.

Испытания исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в производственных условиях проводились в ваннах автооператорной гальванической линии в цехе защитных покрытий АО «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение», г. Королев.

Глава 3. Экспериментальная часть. За основу для исследований, как наиболее технологичный, выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования следующего состава, г/л:

кадмий серноокислый 8/3-водный	50
аммоний серноокислый	250
уротропин	15-20
ОП-10	0,7-1,2
диспергатор НФ (марка А или Б)	100

Покрyтия, получаемые из этого электролита мелкокристаллические, светлые, гладкие даже на сложнопрофилированных изделиях, однако этот электролит сложен в приготовлении, качество покрyтия зависит от чистоты используемого диспергатора НФ, смачиватели типа ОП-7 или ОС-20 плохо растворяются в этом электролите; в области минимальных плотностей тока получают темные покрyтия.

В связи с этим разработка новых добавок для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования является актуальной научно-технической задачей.

3.1 Краткая характеристика и химический состав разработанной композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с. В работе впервые получена и введена в состав сульфатно-аммонийного электролита добавка ЦКН-04, представляющая собой смесь продуктов конденсации гексаметилентетрамина и дихлорэтана (катионоактивное ПАВ). Добавка ЦКН-04с разработана в «НПП «СЭМ.М», представляет собой композицию неионогенных ПАВ, выбрана в качестве смачивателя, не коагулирующего в сульфатно-аммонийном электролите. Процессы восстановления кадмия в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с ранее не изучались.

Добавки ЦКН-04 и ЦКН-04с по степени воздействия на организм в соответствии с гигиеническими нормами ГН 2.2.5.686-98 и ГОСТ 12.1.007-76 относится к 3 классу опасности.

3.2 Определение концентраций компонентов электролита. За основу для исследований выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования следующего состава, г/л:

кадмий серноокислый 8/3-водный	35-60
аммоний серноокислый	180-250

Варьирование концентраций компонентов электролита и проведение лабораторного контроля электролитов в ячейке Хулла позволило предварительно определить состав электролита и условия электролиза (Таблица 1).

Таблица 1. Состав электролита кадмирования и условия электролиза

Компонент	Концентрация, г/л		
	электролит №1	электролит №2	электролит №3
Кадмий серноокислый 8/3-водный	35	50	60
Серноокислый аммоний	180	200	250
ЦКН-04, мл/л	7	10	15
ЦКН-04с, мл/л	5	7	10
рН	3-5		
Температура, °С	18-35		

3.3 Исследование катодного процесса

3.3.1 Катодный выход по току кадмия. Зависимости изменения ВТк кадмия от катодной плотности тока при средних значениях рН и температуры, в исследуемых электролитах представлены на рисунке 1.

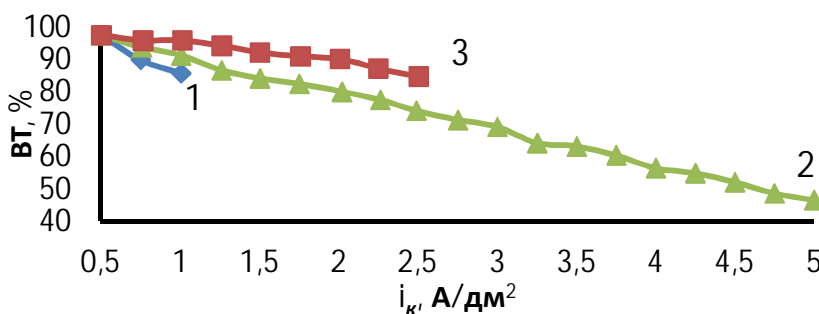


Рис. 1. Зависимость ВТк кадмия от катодной плотности тока (при рН = 4 и температуре электролита 25°С). Номер кривой соответствует номеру электролита (Таблица 1).

литях представлены на рисунке 1.

Отмечено, что для электролита №3 максимальные значения катодной плотности тока, при которых получены качественные кадмиевые покрытия, составляет $\sim 2 \text{A/дм}^2$, в электролите №1 при достижении катодной плотности

тока 1,2-1,3 А/ дм² осаждается темное кадмиевое покрытие, в электролите №2 светлые, мелкокристаллические покрытия получают вплоть до 5 А/дм².

Показано, что из электролита №2 получены качественные кадмиевые покрытия в наиболее широком диапазоне катодных плотностей тока, дальнейшие исследования проводились на электролите этого состава.

Зависимость ВТк кадмия от рН и температуры для электролита №2 представлены на рисунках 2, 3.

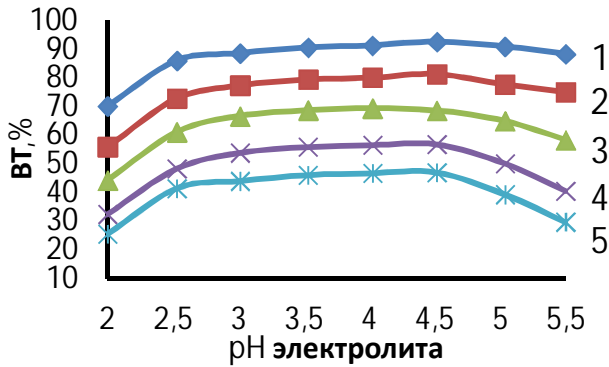


Рис. 2. Зависимость ВТк кадмия от рН электролита при температуре электролита 25°C. Номер кривой соответствует значению катодной плотности тока.

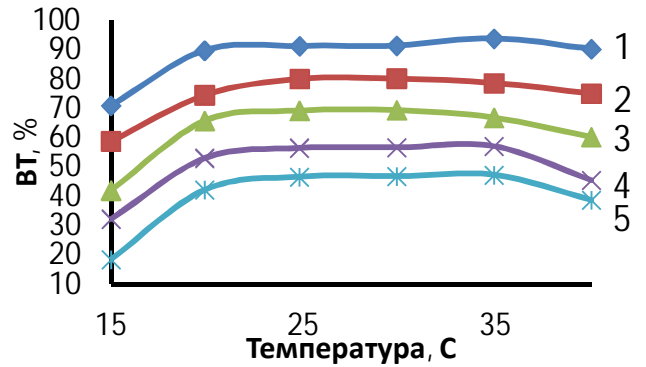


Рис. 3. Зависимость ВТк кадмия от температуры электролита при рН = 4. Номер кривой соответствует значению катодной плотности тока.

На рисунке 2 показано, что в электролите №2 при рН ниже 3 снижается ВТк кадмия в области минимальных значений плотности тока, усиливается выделение водорода, сульфатно-аммонийный комплекс кадмия распадается, а электролит приближается по свойствам к сернокислому. При рН выше 5 диапазон получения качественных покрытий заметно уменьшается, в этом случае может иметь место образование гидроксидов кадмия, включающихся в катодный осадок, приводящих к появлению шероховатости и потемнению покрытия. При минимальных катодных плотностях тока покрытия приобретают коричневатый оттенок, а при максимальных – наблюдается подгар и образование губчатых осадков черного цвета. Таким образом, можно сделать вывод о том, что катионоактивная добавка ЦКН-04 обладает большей адсорбционной способностью в диапазоне рН от 3 до 5.

Температура электролита оказывает влияние на действие добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с (рисунок 3). В электролите №2 при температуре ниже 18 °С существенно снижается рассеивающая способность по металлу и падает кроющая способность. Повышение температуры выше 35 °С приводит к осаждению матовых и шероховатых кадмиевых покрытий, что вероятно можно объяснить частичной десорбцией композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

3.3.2 Рассеивающая способность по металлу. Кривые зависимости РСм от плотности тока (рисунок 4) коррелируют с зависимостью ВТк от i_k , представленной на рисунке 1.

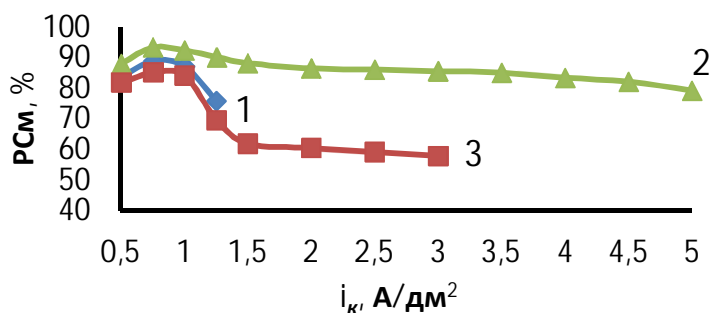


Рис. 4. Зависимость РСм от i_k , при рН = 4 и температуре электролита 25°C. Номер кривой соответствует номеру электролита.

3.3.3 Кроющая способность. При введении в состав сульфатно-аммонийного электролита кадмирования композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в среднем диапазоне концентраций его кроющая способность превосходит кроющую способность цианидного электролита кадмирования. При толщинах ≥ 15 мкм кадмиевые покрытия по внешнему виду равномерные, светлые, мелкокристаллические. Результаты исследования представлены в таблице 2.

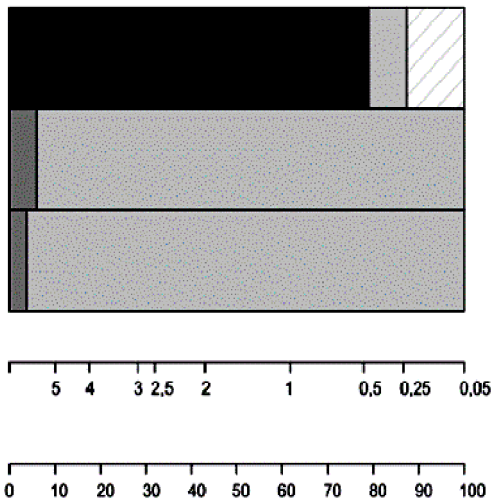
Таблица 2 Кроющая способность электролита кадмирования

Электролит	i_k , А (на ячейку)	pH	τ , с ¹⁾	Спокр/Собщ, %	Качество покрытия
1	0,5	4	10	92	Светлое
	1,0		5	94	
2	0,5	4	7	94	Светлое
	1,0		3	95	
3	0,5	4	9	95	Светлое
	1,0		5	95	
Цианидный ²⁾	0,5	>10	7	92	Светлое полублестящее
	1,0		4	95	

Примечание:

1) время до образования качественного кадмиевого покрытия в области минимальных значений катодной плотности тока на тестовой пластине при контроле электролитов в ячейке Хулла (Яу-270);

2) состав электролита, г/л: CdO (30); NaCN (100); Na₂SO₄ (50); NiSO₄ (1); NaOH (30).



CdSO₄ (0,5Н), (NH₄)₂SO₄ (3Н)
при pH=4

CdSO₄ (0,5Н), (NH₄)₂SO₄ (3Н), ЦКН-04 (10 мл/л)
при pH=4

CdSO₄ (0,5Н), (NH₄)₂SO₄ (3Н), ЦКН-04 (10 мл/л),
ЦКН-04с (5мл/л) при pH=4

Сила тока (1А)

Линейная шкала, мм

Добавка ЦКН-04 в сочетании с ЦКН-04с позволяет расширить диапазон катодных плотностей тока, при которых получают качественные кадмиевые покрытия (рисунок 5). Светлые, мелкокристаллические кадмиевые покрытия осаждаются при значениях плотности тока, стремящихся к нулю ($i_k = 0,05$ А/дм²).

Рис. 5. Внешний вид покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла (Яу-270) при введении ЦКН-04 и ЦКН-04с.

По-видимому, улучшение кроющей способности, особенно в области минимальных плотностей тока, связано с усилением ингибирующего действия добавки ЦКН-04 за счет введения в состав исследуемого электролита неионогенного смачивателя ЦКН-04с.

3.4 Поляризационные измерения. Полученные результаты показывают, что введение в сульфатно-аммонийный электролит кадмирования композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с приводит к существенному ингибированию катодного процесса, смещению потенциала электроосаждения кадмиевого покрытия в сторону более отрицательных значе-

ний на катодной поляризационной кривой и появлению площадки предельного адсорбционного тока в области потенциалов от $-0,5$ до $-1,0$ В (рисунок 6, кривая 2, кривая 3).

Такой характер катодных поляризационных кривых может быть объяснен изменением кинетических констант процесса электролиза при формировании достаточно плотных и прочных адсорбционных слоев поверхностно-активных органических веществ на электроде, приводящих к возникновению дополнительного потенциального барьера разряда ионов металла, как показано в теории адсорбционной химической поляризации, предложенной М.А.Лошкаревым.

Таким образом, появление площадки предельного адсорбционного тока на катоде объясняется многослойной совместной адсорбцией композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с, а величина адсорбционного предельного тока находится в прямой зависимости от скорости проникновения разряжающихся ионов кадмия к электроду через слой адсорбированной композиции ПАВ.

Область рабочих значений плотности тока начинается при нехарактерно низком для эффекта Лошкарева нижнем пределе, покрытие при этом получается компактным, светлым и мелкокристаллическим.

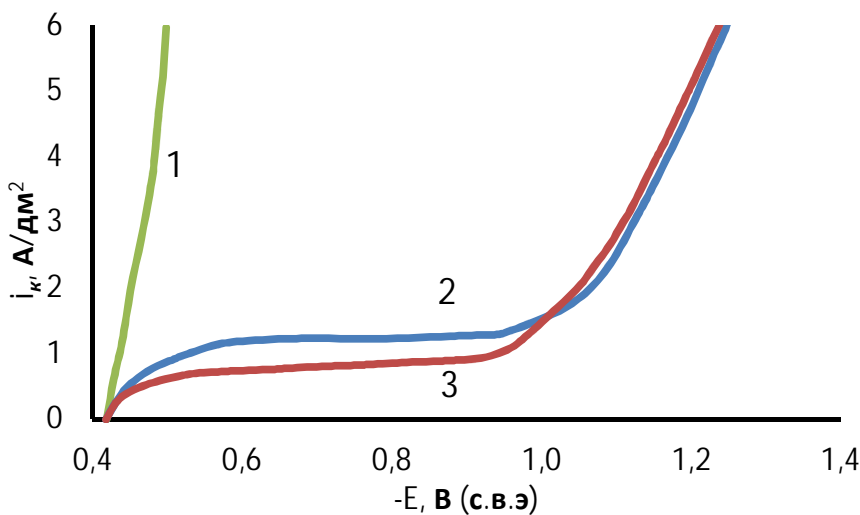


Рис. 6. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые осаждения кадмия (температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость развертки 2 мВ/с). Состав электролита (г/л): 1 - $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), при $\text{pH} = 4$; 2 - 1 + ЦКН-04 - (10 мл/л); 3 - 2 + ЦКН-04с - (7 мл/л).

кадмия $\approx -0,9$ В) говорит о преимущественно специфической адсорбции этой добавки на поверхности электрода.

Опытным путем установлено, что добавка ЦКН-04 имеет электрохимический расход — 2 мл на 10 А*час (рисунок 14). ЦКН-04с расходуется только с выносом электролита из ванны.

Неионогенные свойства ЦКН-04с оказывают влияние на торможение разряда ионов кадмия, вероятно, в результате дополнительной блокировки поверхности катода за счет адсорбции дипольных молекул добавки.

Для сравнения на рисунке 6, кривая 1 приведена катодная поляризационная кривая осаждения кадмия в сульфатно-аммонийном электролите без добавления ЦКН-04 и ЦКН-04с.

Композиция ЦКН-04 относится к классу катионо-активных ПАВ, а ее адсорбция в области потенциалов более положительных чем потенциал нулевого заряда кадмия в сульфатно-аммонийных электролитах (потенциал нулевого заряда

Увеличение тока справа от потенциала нулевого заряда указывает на улучшение проницаемости пленки для разряжающихся ионов кадмия, что соответствует отрицательному потенциалу десорбции добавок. В этой области скорость процесса контролируется, главным образом, диффузией ионов кадмия к катоду.

3.4.1 Определение природы катодного предельного тока на вращающемся дисковом электроде. При наличии диффузионных ограничений величина предельной катодной плотности тока зависит от гидродинамического режима. Таким образом, с возрастанием скорости вращения ВДЭ характерно уменьшение толщины эффективного диффузионного слоя на электроде, за счет чего реализуется линейный рост предельной катодной плотности тока восстановления ионов кадмия.

Как показано на рисунках 7, 8, предельная катодная плотность тока при возрастании скорости вращения ВДЭ не изменяется. Полученные результаты можно объяснить специфической адсорбцией композиции ЦКН-04 в плоскости максимального приближения ДЭС.

Формирование светлого, мелкокристаллического кадмиевого покрытия в исследуемом электролите (рисунок 5) при плотностях тока, превышающих предельную катодную плотность тока диффузии ионов Cd^{2+} в сульфатно-аммонийном электролите без добавок, также не дает оснований считать эту плотность тока диффузионной.

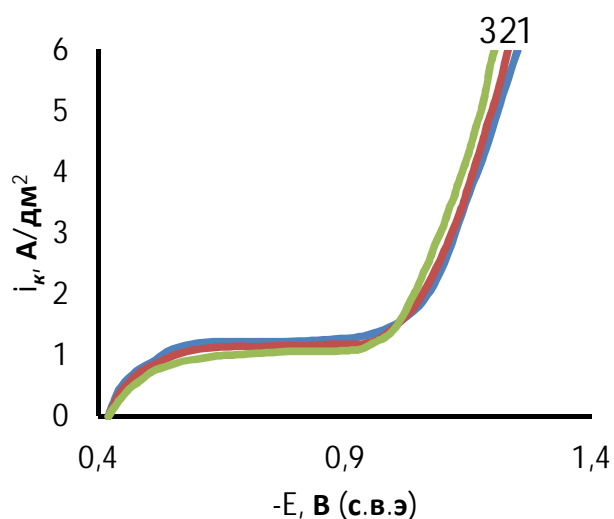


Рис. 7. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые осаждения кадмия (температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость развертки 2 мВ/с) при различных скоростях вращения (об/мин): 1 - 0; 2 - 400; 3 - 960. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л) при $\text{pH} = 4$.

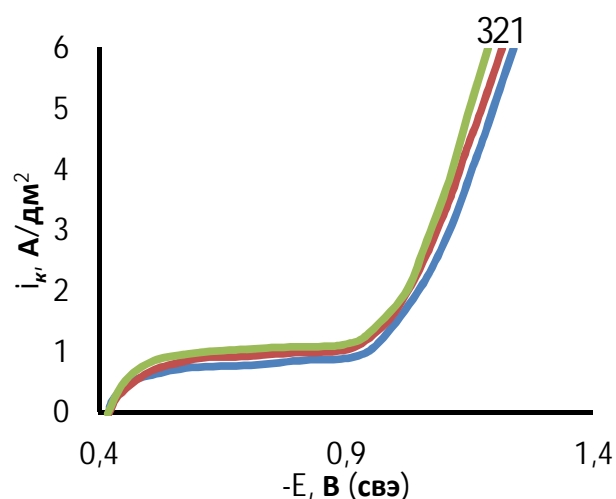


Рис. 8. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые осаждения кадмия (температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость развертки 2 мВ/с) при различных скоростях вращения (об/мин): 1 - 0; 2 - 400; 3 - 960. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), ЦКН-04с - (7 мл/л) при $\text{pH} = 4$.

3.5 Определение степени наводороживания основы стальных образцов

3.5.1 Влияние технологии нанесения кадмиевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА. Изучение влияния технологии нанесения кадмиевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА проводились совместно с ФГУП ВИАМ. Заготовки для образцов термообработывали на прочность $\sigma_{\text{B}} = 110\text{-}130$ кгс/мм² (1079-1275 МПа) по режиму: закалка 900°C , выдержка 30 минут, охлаждение в масле, отпуск 520°C в тече-

ние 1 часа с последующим охлаждением на воздухе.

На образцы наносили кадмий толщиной 15-20 мкм при плотности тока 2,5-3 А/дм², из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 (10 мл/л), ЦКН-04с (7 мл/л).

Показано, что кадмирование из исследуемого электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с с последующим обезводороживанием образцов, не влияет на прочностные и пластические характеристики стали 30ХГСА (1079-1275 МПа).

Испытания на склонность к замедленному хрупкому разрушению ЗХР, при нагрузке $0,75-0,85 \cdot \sigma_{вн}$ и базе испытания 470-480 часов, проводились на образцах из стали 30ХГСА, прошедших кадмирование в электролите с ЦКН-04 и ЦКН-04с при плотности тока 2,5-3 А/дм² (толщина покрытия 15-20 мкм) с искусственно созданным концентратором напряжения - клинообразным надрезом и последующим проведением обезводороживания.

3.5.2 Количественное определение содержания водорода в стали 30ХГСА и 65С2ВА. Из представленных зависимостей, можно сделать вывод о степени наводороживания образцов из стали 30ХГСА (рисунки 9) и стали 65С2ВА (рисунки 11) при электроосаждении кадмия из исследуемого сульфатно-аммонийного электролита в присутствии композиции ЦКН-04. Количество водорода в образцах из сталей 30ХГСА и 65С2ВА до нанесения кадмиевого покрытия и без проведения предварительной обезводороживающей термообработки составляет 0,0001-0,0002% (масс.), что коррелирует с количеством водорода, перешедшим в стальную подложку образцов после нанесения кадмиевого покрытия толщиной 15-20 мкм в широком диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм². На рисунках 10, 12 показано, что введение в состав исследуемого электролита добавки ЦКН-04с, приводит к снижению количества водорода, как в стальной подложке образцов, так и в кадмиевом 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 кадмиевое покрытие.

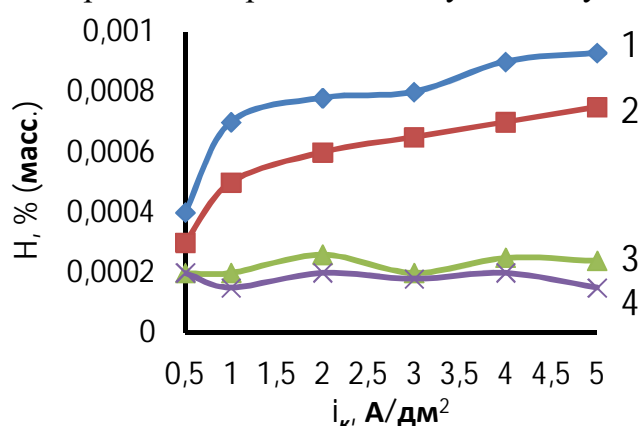


Рис. 9. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), при pH = 4.

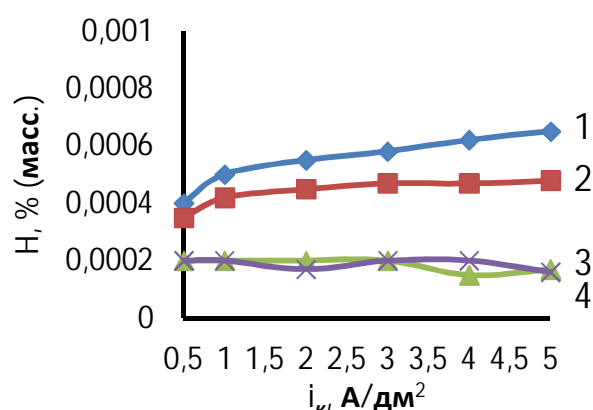


Рис. 10. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), ЦКН-04с - (7 мл/л), при pH = 4.

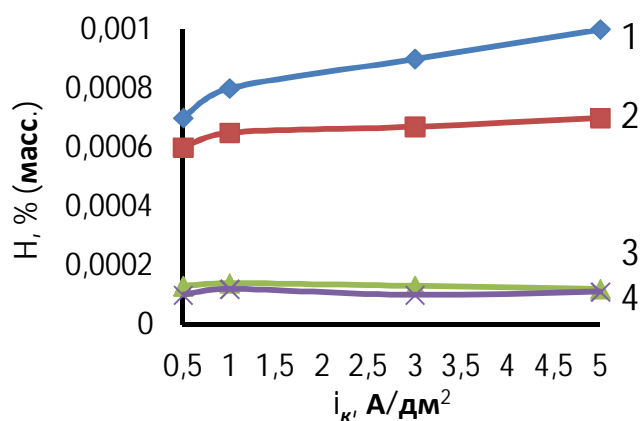


Рис. 11. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), при $\text{pH} = 4$.

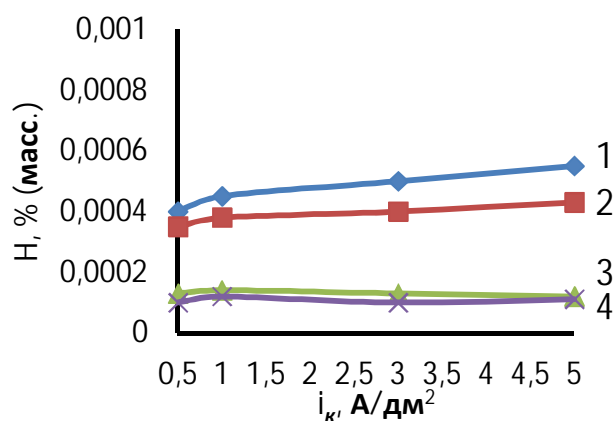


Рис. 12. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), ЦКН-04с - (7 мл/л), при $\text{pH} = 4$.

1 - кадмированный образец; **2** - кадмированный образец (обезводороживание); **3** - образец после удаления кадмиевого покрытия; **4** - образец после удаления кадмиевого покрытия (обезводороживание).

Кадмиевые покрытия, полученные из исследуемого сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с, остаются пластичными при толщинах ≥ 24 мкм, что свидетельствует об отсутствии внутренних напряжений, обусловленных включением поверхностно-активных добавок при нанесении кадмиевого покрытия.

3.6 Испытания сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии добавок ЦКН-04, ЦКН-04с в производственных условиях в ваннах автооператорной гальванической линии. Совместно с ФГУП ВИАМ проведена работа по включению сульфатно-аммонийного электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в состав нормативных отраслевых справочников. Разработана технологическая инструкция ТР 1.2.2504-2015 «Процесс кадмирования деталей из углеродистой стали средней прочности» по нанесению на детали из стали средней прочности кадмиевого покрытия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

На основании технологической инструкции ТР 1.2.2504-2015, на АО «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение» разработан и внедрен в производство типовой технологический процесс «Кадмирование сульфатно-аммонийное».

Производственные испытания исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в ваннах автооператорной гальванической линии и отработка режимов осаждения кадмиевого покрытия проводились на партии реальных производственных деталей «бугель» (рисунок 13) со сложным профилем поверхности. Обозначение покрытия в тех. требованиях чертежа – Кд 6 хр (кадмиевое покрытие толщиной 6-9 мкм с последующей хроматной пассивацией), допустимый вариант – Кд 6 фос.окс. (кадмиевое покрытие толщиной 6-9 мкм с последующим оксидным фосфатированием).

На приведенную деталь требуется нанести кадмиевое покрытие толщиной не менее 6 мкм внутри двух боковых отверстий (точки 2, 3). Толщина покрытия на посадочных участ-

ках (точка 1) не должна превышать 9 мкм. Кроме этого недопустимо наличие контактных следов от подвесочного приспособления (точка 4).

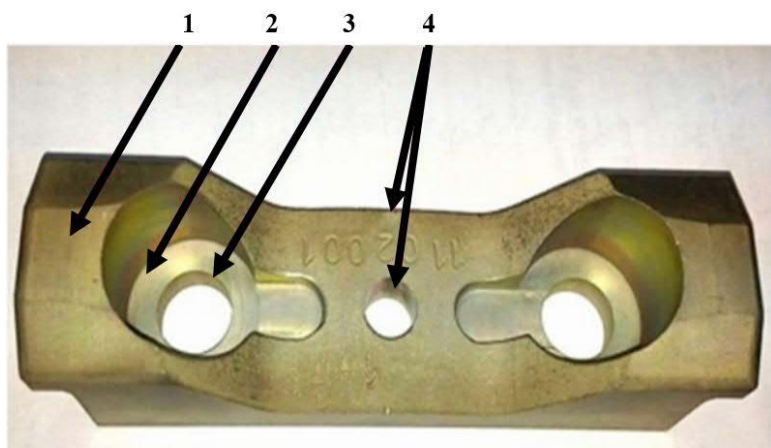


Рис. 13. Деталь «бугель» с кадмиевым покрытием и последующим хроматированием.

большого объема (1,5 м³), входящих в состав автооператорной линии с программным управлением. Монтаж деталей производился на подвесочные приспособления типа «рамка».

В обоих случаях кадмиевое покрытие наносили при плотности тока 4-5 А/дм².

После кадмирования в сульфатно-аммонийном электролите с добавками ЦКН-04 и ЦКН-04с толщина покрытия на профиле деталей из обработанных партий составила: на посадочных участках (точка 1) – 8-9 мкм, во внутренних углах (точка 2) – 7-8 мкм, на дне боковых отверстий (точка 3) – 7-8 мкм, следы от контакта с подвесочным приспособлением (в точке 4) отсутствуют.

Покрытие получено без применения экранов и дополнительных анодов, по внешнему виду равномерное, светлое, мелкокристаллическое на всей поверхности детали.

При обработке деталей насыпью (в колоколах или барабанах) необходимо снизить катодную плотность тока до 1,5-3 А/дм².

После хроматирования проводился контроль качества хроматной плёнки. Хроматная плёнка золотисто-желтого цвета с радужными оттенками по внешнему виду соответствует требованиям ГОСТ 9.301-86.

Подтравливание кадмиевого покрытия на образцах и деталях выявлено не было.

3.6.1 Работоспособность электролита кадмирования. При нанесении кадмиевого покрытия на партию образцов и деталей в течение 500 А·ч/л с корректировкой по основным компонентам и рН, основные параметры электролита (КС, РСм и ВТк кадмия) и внешний вид покрытия практически не изменились (рисунок 14). Содержание композиции ЦКН-04 и ЦКН-04с корректировалось исходя из данных, полученных по результатам лабораторного контроля исследуемого электролита в угловой ячейке Хулла (Яу-270). По характеру полученного кадмиевого покрытия устанавливался избыток или недостаток добавок.

В стационарную ванну (0,3 м³) с исследуемым электролитом детали пробной партии завешивались на медных крюках. Монтаж деталей производился через среднее отверстие (точка 4) под углом 15-20° к горизонтальной оси вращения, так чтобы соблюдалось фиксированное положение в ванне.

Последующие партии деталей обрабатывались в ваннах

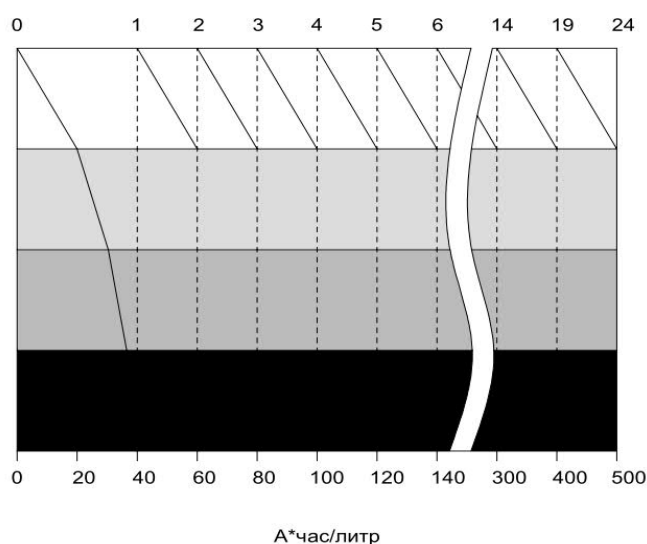


Рис. 14. Изменение внешнего вида кадмиевых покрытий при длительном электролизе.

электролитов, приведенных в таблице 3, кадмиевым покрытием толщиной 10 мкм, без хроматирования.

Таблица 3 Составы электролитов кадмирования

Компонент	Электролит №, содержание компонента, г/л		
	1	2	3
Кадмий сернокислый 8/3-водный	45	50	-
Окись кадмия	-	-	30
Цианид натрия	-	-	100
Натрий сернокислый	45	-	50
Серная кислота	45	-	-
Сернокислый аммоний	-	200	-
Борная кислота	-	20	-
Никель сернокислый	-	-	1
Едкий натр	-	-	30
Клей столярный	-	1	-
ОП-10	4	-	-
ЦКН-04	-	10	-
ЦКН-04с	-	7	-
pH	1-2	4	>10
$i_k, \text{A/дм}^2$	0,5-1	0,1-5	до 2

Корректировка pH электролита производилось разбавленной серной кислотой (1:5) в случае защелачивания или 25% раствором аммиака в случае закисления.

На основании серии экспериментов сделано заключение о том, что добавка ЦКН-04 имеет электрохимический расход примерно 2 мл на 10 А*ч. ЦКН-04с расходуется только с выносом электролита. При кадмировании во вращательных установках расход композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с увеличивается в 1,1-1,5 раза.

3.7 Коррозионная устойчивость кадмия. Коррозионные испытания проводили на образцах площадью 1дм² с нанесенным из

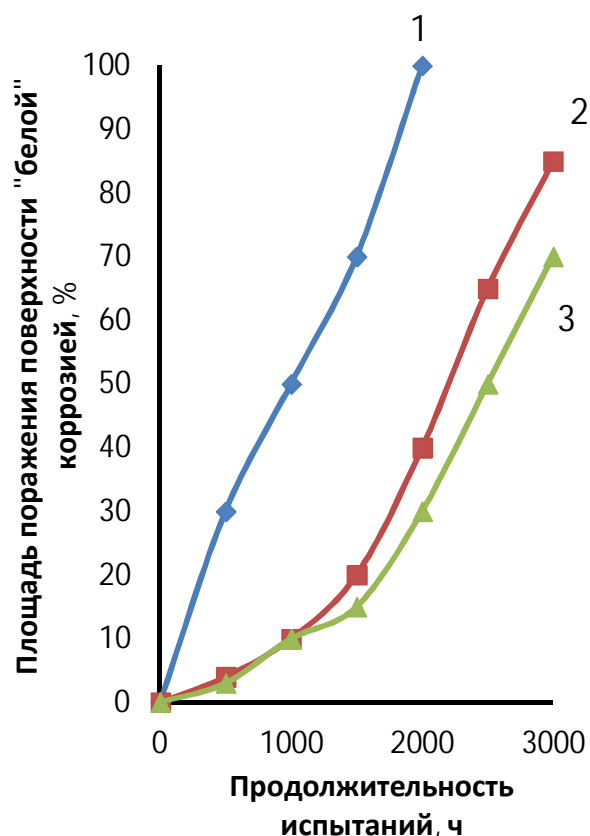


Рис. 15. Данные сравнительного анализа коррозионной устойчивости кадмиевых покрытий

Сравнительный анализ коррозионной устойчивости кадмиевых покрытий, полученных из электролитов №1-№3 показаны на рисунке 15.

Критерием оценки коррозионной устойчивости образцов принято время до образования продуктов «белой» коррозии и площадь пораженной поверхности.

Повышенная коррозионная стойкость образцов покрытых из электролитов №2, №3, вероятно, может быть объяснена за счет мелкокристалличности и низкой пористости полученных кадмиевых покрытий.

3.8 Обезвреживание сточных вод. Добавка ЦКН-04с представляет собой композицию неионоактивных, полностью биоразлагаемых ПАВ. ЦКН-04 разрушается при нейтрализации сточных вод, содержащих ионы NH_4^+ , в реакторе оксидации.

ВЫВОДЫ

1. В работе впервые получена и введена в состав сульфатно-аммонийного электролита добавка ЦКН-04 (3 класс опасности). В качестве смачивателя, не коагулирующего в сульфатно-аммонийном электролите, выбрана добавка ЦКН-04с (3 класс опасности). Процессы электроосаждения кадмия в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с ранее не изучались.

2. В присутствии разработанной добавки ЦКН-04 сульфатно-аммонийный электролит кадмирования не уступает цианидному по кроющей способности.

3. Показано, что при введении композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в сульфатно-аммонийный электролит кадмирования, ингибирование катодного процесса начинается при значении потенциалов близких к стационарному (поляризация электрода в интервале $0,5 \div 0,6$ В), а диапазон рабочих плотностей тока начинается со значений нехарактерно низких для эффекта Лошкарева.

4. Показано, что процесс электроосаждения кадмия из исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с не приводит к изменению механических свойств и наводороживанию основы образцов из высокопрочной рессорно-пружинной стали (65С2ВА) и углеродистой стали средней прочности (30ХГСА) в широком диапазоне катодных плотностей тока.

5. Циклом промышленных испытаний показана актуальность и практическая значимость применения сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с для нанесения кадмиевого покрытия на детали сложной конфигурации, как в автоматическом режиме в ваннах автооператорных линий с программным управлением, так и в стационарных ваннах без применения дополнительных анодов и/или изменения положения деталей в ванне.

6. Разработан сульфатно-аммонийный электролит кадмирования, способный сохранять свои технологические свойства в течение более 500 А·ч/л в условиях корректировки по основным компонентам и рН.

7. Предложена новая универсальная методика количественной оценки кроющей способности электролитов с использованием ячейки Хулла (Яу-270).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ**(статьи в журналах перечня ВАК)**

1. Смирнов К.Н., **Кравченко Д.В.**, Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования// Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. №4. с. 30-32.
2. Смирнов К.Н., **Кравченко Д.В.**, Архипов Е.А. К вопросу о кроющей способности электролитов// Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. №3. с. 30-34.
3. Смирнов К.Н., **Кравченко Д.В.**, Архипов Е.А. Безаммонийный электролит кадмирования// Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. №4. с. 20-24.
4. Смирнов К.Н., **Кравченко Д.В.**, Архипов Е.А. Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения// Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. №2. с. 35-38.
5. 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. 2016. № 12(48). с. 93-102.
6. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., **Кравченко Д.В.** Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования// Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. №4. с. 10-15.

(тезисы докладов на конференциях)

7. Архипов Е.А., **Кравченко Д.В.**, Смирнов К.Н. Кроющая способность сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с диспергатором НФ-М и добавкой ЦКН-04 // Тезисы докладов 12-ой Международной Конф. «Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании». - МВЦ «Крокус Экспо», 2015 с. 55-56.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.т.н., доценту Смирнову Кириллу Николаевичу и к.х.н., профессору Новикову Василию Тимофеевичу, а также коллегам, учителям и всему коллективу кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И.Менделеева за помощь и поддержку в работе.