

На правах рукописи

Кравченко Дмитрий Владимирович

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КАДМИЕВЫХ
ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-АММОНИЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
В ПРИСУТСТВИИ ЦКН-04 И ЦКН-04С**

Специальность 05.17.03

Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н., доцент,
Смирнов К.Н.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
<i>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</i>	10
1.1 Электролиты кадмирования.....	19
1.2 Обзор добавок для кадмирования.....	33
1.3 Основные теоретические модели катодного восстановления ионов кадмия.....	37
1.4 Особенности анодных процессов при электроосаждении кадмиевых покрытий	40
1.5 Выводы из литературного обзора.....	41
<i>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ</i>	42
2.1 Материал образцов	42
2.2 Подготовка поверхности образцов	42
2.3 Приготовление электролитов	42
2.4 Синтез добавки ЦКН-04.....	43
2.5 Методика определения катодного выхода по току	44
2.6 Методика определения рассеивающей способности.....	44
2.7 Методика определения кроющей способности	47
2.8 Методика лабораторного контроля электролитов в угловой ячейке Хулла	48
2.9 Поляризационные измерения	49
2.10 Методика определения природы катодного предельного тока на вращающемся дисковом электроде.....	50
2.11 Методика определения степени наводороживания основы стальных образцов	52
2.12 Методика определения коррозионной устойчивости кадмиевых покрытий ...	54
2.13 Анализ электролитов.....	54

2.14	Определение кислотности электролитов	57
<i>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</i>		58
3.1	Выбор составов электролитов кадмирования	58
3.2	Краткая характеристика и химический состав разработанной композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с	60
3.3	Определение концентраций компонентов электролита	60
3.4	Исследование катодного процесса	63
3.4.1	Катодный выход по току кадмия	63
3.4.2	Рассеивающая способность по металлу	69
3.4.3	Кроющая способность	70
3.5	Поляризационные измерения	73
3.5.1	Определение природы катодного предельного тока на вращающемся дисковом электроде	75
3.6	Определение степени наводороживания основы стальных образцов	78
3.6.1	Влияние нанесения кадмиевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА	78
3.6.2	Количественное определение содержания водорода в углеродистой стали средней прочности 30ХГСА и высокопрочной рессорно-пружинной стали 65С2ВА	83
3.7	Испытания сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии добавок ЦКН-04, ЦКН-04с в производственных условиях в ваннах автооператорной гальванической линии	88
3.7.1	Работоспособность исследуемого электролита кадмирования	93
3.8	Коррозионная устойчивость кадмиевых покрытий.....	96
3.9	Обезвреживание сточных вод.....	98
ВЫВОДЫ		102

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	105
Приложение 1	111
Приложение 2.....	112
Приложение 3.....	113
Приложение 4.....	114
Приложение 5.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Защитные покрытия кадмием востребованы во многих стратегически важных отраслях промышленности - космической, авиа- и кораблестроении, военной технике, ответственной автоматике и других [62], поскольку до сих пор не нашли себе достойной замены.

Кадмий эластичен, способен к пайке после длительного хранения, коррозионно-устойчив особенно во влажном морском климате, может наноситься на изделия как антиискровое покрытие в тех случаях, когда искра может вызвать возгорание в ходе эксплуатации изделия.

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

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

Основным недостатком цианидных электролитов является их склонность к наводороживанию кадмируемых стальных изделий, что особенно критично для высокопрочных сталей и их ядовитость. Однако, несмотря на это, при необходимости кадмирования изделий сложного профиля эти электролиты до сих пор широко востребованы в промышленности. В последнее время предложен ряд составов, призванных заменить цианидные электролиты при кадмировании сложнопрофилированных деталей.

Кислые электролиты обладают низкой рассеивающей способностью и дают сравнительно более крупнокристаллические покрытия. Поэтому наиболее часто применяются для кадмирования крепежных деталей. Электроосаждение ионов кадмия протекает при низких значениях перенапряжения и поляризуемости. 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. Основным недостатком простых кислых электролитов на основе аквакомплексов - их малая рассеивающая способность по металлу (PC_m) и довольно сильное наводороживание.

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 рассеивающей способности по металлу 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-пружинной 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 (см. приложение 1, 5).

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» [57] (см. приложение 2).
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» (см. приложение 3, 4).

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

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 ___ страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 28 рисунков. Список литературы включает 71 наименование.

Автором выражается глубокая благодарность научному руководителю к.т.н., доценту Смирнову Кириллу Николаевичу и к.х.н., профессору Новикову Василию Тимофеевичу.

ГЛАВА 1.**ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

Кадмирование широко применяют:

- в судостроении, в том числе на различных судовых и портовых сооружениях;
- на деталях авиастроительного комплекса, и оборонной промышленности.

Кадмий - серебристо-белый металл с синеватым оттенком, пластичен, хорошо выдерживает запрессовку, вытяжку, развальцовку, завинчивание. Кадмиевые покрытия имеют прочное сцепление с основным металлом, они обладают хорошими антифрикционными свойствами, но низкой износостойкостью. Температура плавления 321°C, плотность 8,6 г/см³. Твёрдость кадмиевых покрытий от 0,6 до 1,5 ГПа. Удельное электрическое сопротивление кадмия 0,076·10⁻⁶ Ом·м, стандартный потенциал кадмия - 0,403 В [1, 2, 3].

Близость стандартных потенциалов кадмия и железа приводит к тому, что характер защиты кадмия меняется в зависимости от условий эксплуатации. Так, в обычных условиях кадмий по отношению к стали является катодным покрытием, т.е. защищает его лишь механически, в то время как в морской воде, содержащей такие ионы, как Cl⁻ и SO₄²⁻ потенциал кадмия становится более отрицательным и характер защиты меняется, кадмий в таких условиях является анодным покрытием. Следует отметить, что при непосредственном соприкосновении с морской водой, солевыми брызгами и туманом кадмий по сравнению с цинком обладает большей химической стойкостью [1, 2, 3, 5, 6].

В сухой атмосфере кадмий длительное время сохраняет свой внешний вид. При наличии в атмосфере влаги он быстро тускнеет, покрываясь тонкой оксидной пленкой, которая защищает его от дальнейшего разрушения. Декоративный вид кадмия в этих условиях лучше, чем у цинка, продукты коррозии которого более объёмны [1]. В атмосфере промышленных городов, содержащей сульфиды, кадмий покрывается плёнками сульфида кадмия, которые хорошо растворяются в воде и легко смываются дождями, усиливая разрушение металла. Скорость коррозии

кадмия в этих условиях в 1,5 - 2 раза выше, чем у цинка поэтому не рекомендуется применять кадмиевые покрытия для деталей, работающих в атмосфере промышленных городов, в топливных системах и в контакте с синтетическими маслами. Не применяют кадмиевые покрытия в атмосфере, содержащей летучие агрессивные соединения, выделяющиеся при старении из органических веществ: олифы, масляных лаков и др. [1, 8].

В закрытых приборах, содержащих органические вещества, из которых выделяются муравьиная, уксусная, пропионовая или масляная кислоты (особенно в районах с тропическим климатом), кадмиевое покрытие разрушается с образованием продуктов коррозии [10, 12] белого цвета в виде нитей.

Продукты коррозии кадмия и его пары ядовиты, поэтому запрещается применять кадмий для защиты от коррозии деталей, соприкасающихся с пищевыми продуктами. Отливку анодов из кадмия необходимо проводить под тягой, не допуская перегрева металла свыше 400°C. При приготовлении электролитов кадмирования следует соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные для подобных веществ [1].

Также кадмирование применяют для покрытия электрических контактов, так как кадмий поддается пайке и имеет низкое переходное контактное сопротивление. Высокая пластичность кадмия создает условия для лёгкой и плавной затяжки всех резьбовых соединений. Наносят кадмий для снижения разности электродных потенциалов между деталями из медных сплавов и сопрягаемыми с ними алюминием и коррозионностойкой сталью [1, 3, 7].

Для повышения антикоррозионных свойств кадмиевые покрытия, как правило, подвергают хроматированию или фосфатированию (фосфатная плёнка защищает непокрытые участки детали от коррозии и одновременно является хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных систем). Покрытые кадмием электроконтактные детали не обрабатывают хроматами и не фосфатируют. Толщина кадмиевого покрытия на изделии определяется в соответствии с ГОСТ 9.303 - 84 [8] (таблицы 1.1, 1.2, 1.4) в зависимости от его назначения и условий эксплуатации в соответствии с ГОСТ 15106 - 69 [9] (таблицы 1.1, 1.2, 1.3).

Таблица 1.1

Толщина кадмиевых покрытий [8, 9]

Металл детали	Обозначение покрытия ГОСТ 9.306 - 85	Назначение покрытия	Толщина (мкм) покрытий для условий эксплуатации покрытий ГОСТ 15106 - 69								Дополнительные указания
			Климатические исполнения изделий и категории размещения деталей с покрытиями ГОСТ 15106 - 69								
			У, УХЛ, ХЛ, ТС, ТВ, О, М, ТМ, ОМ, В	ТС, ТВ, Т, О, М, ТМ, ОМ, В	ТС, У, УХЛ, ХЛ	ТВ, Т, О, М, ТМ, ОМ, В	У, УХЛ, ХЛ, ТВ, Т, О, Т	М, ТМ, ОМ, В	ТВ, Т, О, УХЛ, ХЛ, ТС, М, ТМ, ОМ, В	М, ТМ, ОМ, В	
Сталь углеродистая	Кд	Защитное	-	-	-	-	-	30	30	40	Назначать для электропроводящих деталей
	Кд.хр	Защитное, защитно - декоративное	-	-	-	12	-	18	18	18	Назначать для изделий, предназначенных для работы при непосредственном контакте с морской водой и в условиях тропического климата
	Кд.хр	Защитное, защитно - декоративное	-	-	-	15	-	21	21	21	Допускается при невозможности дополнительной защиты

Покрyтия для пружин и деталей типа пружин [8, 9]

Металл детали	Толщина пружины или диаметр проволоки, мм	Обозначение покрyтия ГОСТ 9.306 - 85	Толщина покрyтия для условий эксплуатации покрyтий по ГОСТ 15150 - 69							
			Климатические исполнения изделий и категории размещения деталей с покрyтиями по ГОСТ 15150 - 69							
			У, УХЛ, ХЛ, ТС, ТВ, О, М, ТМ, ОМ, В	ТС, ТВ, Т, О, М, ТМ, ОМ, В	ТС, У, УХЛ, ХЛ,	ТВ, Т, О, М, ТМ, ОМ, В	У, УХЛ, ХЛ, ТВ, Т, О	М, ТМ, ОМ, В	ТВ, Т, О, УХЛ, (ХЛ), ТС, М, ТМ, ОМ, В	М, ТМ, ОМ, В
Сталь	0,3 - 0,5	Кд3.хр	-	+	+	+	+	+	+	+
		Кд3.хр	+	-	-	-	-	-	-	-
		Кд6.хр	-	+	+	+	+	+	+	+
		Кд6.фос	-	+	+	+	+	+	+	+
		Кд6.фос.окс	-	+	+	+	+	+	+	+
	1,0 - 5,0	Кд9.хр	-	+	+	+	+	+	+	+
		Кд9.фос	-	+	+	+	+	+	+	+
		Кд9.фос.окс	-	+	+	+	+	+	+	+

Климатические исполнения изделий [9]

Климатические исполнения изделий	Обозначение
Изделия, предназначенные для эксплуатации на суше, реках, озерах	
Для макроклиматического района с умеренным климатом	У
Для макроклиматических районов с умеренным и холодным климатом	УХЛ
Для макроклиматического района с влажным тропическим климатом	ТВ
Для макроклиматического района с сухим тропическим климатом	ТС
Для макроклиматических районов, как с сухим, так и с влажным тропическим климатом	Т
Для всех макроклиматических районов на суше, кроме макроклиматического района с очень холодным климатом (общеклиматическое исполнение)	О
Изделия, предназначенные для эксплуатации в макроклиматических районах с морским климатом	
Для макроклиматического района с умеренно - холодным морским климатом	М
Для макроклиматического района с тропическим морским климатом, в том числе для судов каботажного плавания или иных, предназначенных для плавания только в этом районе	ТМ
Для макроклиматических районов как с умеренно - холодным, так и тропическим морским климатом, в том числе для судов неограниченного района плавания	ОМ
Изделия, предназначенные для эксплуатации во всех макроклиматических районах на суше и на море, кроме макроклиматического района с очень холодным климатом (все климатическое исполнение)	В

Диапазон толщин покрытий [8, 9]

Металл покрытия	Минимальная толщина, мкм	Максимальная толщина, мкм
Цинк, кадмий, медь, никель, олово и их сплавы	1	3
	3	6
	6	9
	9	15
	12	18
	15	21
	18	24
	21	30
	24	33
	30	40
	35	45
	40	50

Общие требования к поверхности основного металла и кадмиевым покрытиям в процессе их производства и контролю качества основного металла и покрытий устанавливаются в ГОСТ 9.301 - 86 [4].

Электролитическое осаждение кадмия может осуществляться из растворов, содержащих ионы кадмия, как в виде простых солей, так и в виде комплексных катионов или анионов. Большое перенапряжение водорода на кадмии позволяет осаждать его из водных растворов с достаточно высоким $ВТ_k$.

К электролитам на основе простых солей кадмия, широко применяемым в промышленности, относятся, например, сернокислые и борфторидные, к электролитам кадмирования на основе комплексных солей - цианидные, сульфатно-аммонийные, хлористо-аммонийные, пирофосфатные и некоторые другие на основе сложных органических комплексов.

Строго говоря, эта классификация условна, т.к. ион кадмия обычно гидратирован в растворе и его можно рассматривать как комплексное

соединение (аква-комплекс) [14].

Свойства электролитов кадмирования определяются характером кривых катодной поляризации, например, из цианидного и пирофосфатного электролитов кадмий осаждается на катоде при более высоких значениях поляризации, чем из простого сернокислого электролита, не содержащего специальных добавок. Введение ПАВ способствует получению светлых и более равномерных по толщине кадмиевых покрытий.

Цианидные электролиты получили наибольшее распространение в промышленности благодаря высокой рассеивающей способности, стабильности в работе и хорошему качеству покрытия. Однако они также характеризуются и существенными недостатками: токсичностью цианидных соединений и сильным наводороживанием (что особенно недопустимо на деталях, изготовленных из высокопрочных сталей). Катодный выход по току ($ВТ_k$) кадмия из цианидных электролитов несколько ниже, чем у простых кислых электролитов.

Высокая рассеивающая способность цианидных электролитов обусловлена не только значительной катодной поляризацией, но и более существенным падением $ВТ_k$ с ростом катодной плотности тока.

Вопрос о применении ПАВ в цианидных электролитах кадмирования не совсем ясен. Некоторые исследователи считают, что цианидные электролиты дают настолько совершенные по качеству покрытия, что применение ПАВ в них излишне. Однако эксперименты показывают, что в отсутствие ПАВ кадмиевые осадки из цианидных электролитов при 1 А/дм^2 получаются пористыми, крупнозернистыми [14].

Пирофосфатные электролиты также характеризуются значительной катодной поляризацией, практика кадмирования подтвердила хорошие свойства этих электролитов.

Состав пирофосфатных комплексов кадмия находится в строгой зависимости от концентрации пирофосфата и значения рН. Электролит не устойчив во времени и требует контроля и частой корректировки.

В отсутствие должного контроля на производстве кадмиевые аноды покрываются солевыми отложениями $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что приводит к пассивации анода при сравнительно небольших анодных плотностях тока. В качестве депассиватора предложено применять трилон Б, нейтрализация которого на очистных сооружениях часто представляет собой трудную задачу.

Общий недостаток простых сернокислых электролитов на основе аквакомплексов - их малая кроющая способность (K_C), PC_M и довольно сильное наводороживание, поэтому их применение ограничивается деталями простой конфигурации.

В простых сернокислых электролитах кадмий находится в виде простого гидратированного катиона Cd^{2+} , катодная поляризация незначительна, однако введение органических ПАВ в некоторой степени может способствовать увеличению катодной поляризации и получению мелкокристаллических осадков кадмия.

Таким образом, промышленное применение нашли простые (сернокислые) и комплексные (сульфатно-аммонийные, цианидные, хлористо-аммонийные, пирофосфатные), а также электролиты со смешанными органическими лигандами (ПЭПА, трилон Б) [1].

Обычно электроосаждение кадмия сопровождается восстановлением ионов водорода и наводороживанием материала основы (сталь), что наиболее критично при кадмировании высокопрочных сталей (типа рессорно-пружинной стали 65С2ВА). Внедрение атомарного водорода в кристаллическую решётку стали снижает упругие характеристики и механическую прочность покрытых деталей [14, 57].

В связи с чем сразу после нанесения кадмиевого покрытия на детали и изделия обязательно проведение обезводороживающей термообработки при температуре 190-220°C в течение 1-2 часов [1]. Впрочем, для разных сталей и разных электролитов продолжительность термообработки может существенно отличаться [14].

Водородная хрупкость кадмиевых покрытий представляет собой весьма актуальную проблему; она максимальна при использовании простых сернокислых, цианидных электролитов и значительно снижена при кадмировании в электролитах на основе аква-аммиачных комплексов кадмия [14].

Согласно данным исследователей [13, 57] наводороживание стальной подложки происходит, главным образом, за счет разряда ионов водорода в порах покрытия на поверхности стали с последующей диффузией восстановленного атомарного водорода к местам дефектов кристаллической решетки металла основы. Перенапряжение выделения водорода на железе, составляющем большую часть химического состава сталей ниже по сравнению с перенапряжением на кадмии, что способствует внедрению атомарного водорода в кристаллическую решетку стальной подложки и снижению механических характеристик материала основы.

1.1 Электролиты кадмирования

Цианидные электролиты

В цианидных кадмиевых электролитах даже в отсутствие специальных добавок образуются светлые плотные мелкокристаллические осадки кадмия, прочно сцепленные с покрываемым металлом [6]. Основными компонентами цианидных электролитов кадмирования являются: комплексная цианидная соль кадмия, свободные цианиды и щелочь. Концентрация цианидной соли кадмия в этих электролитах обычно составляет 30-50 г/л [1].

Едкий натр увеличивает устойчивость комплексной соли кадмия, карбонаты, образующиеся вследствие реакции щелочи с углекислым газом в воздухе рабочей зоны, в малом количестве - до 80 г/л увеличивают электропроводность, дополнительно способствуя росту поляризуемости. При концентрации карбонатов более 80 г/л наступает пассивация анодов, ухудшается качество покрытия [9].

Свободные цианиды (оптимальное соотношение комплексной цианидной соли кадмия и свободного цианида - 50-70 г свободного цианида натрия на 40 г кадмия) необходимы для повышения растворимости анодов, а также для увеличения катодной поляризации, поляризуемости и увеличения рассеивающей способности электролитов. Эти электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью, $ВТ_k$ составляет 85-95% [2, 18].

Для улучшения внешнего вида кадмиевых покрытий к цианидным электролитам добавляют соли никеля, кобальта, меди или органические вещества. Наилучшие результаты получаются при введении в электролит серноокислого никеля в количестве 1-1,5 г/л или сульфированного касторового масла (10-12 г/л) [1].

Несмотря на приведенные выше недостатки цианидные электролиты широко применяются при кадмировании изделий сложного профиля.

Серноокислые электролиты

Серноокислый кадмий в этих электролитах присутствует в виде гидратов, важнейший из которых имеет состав $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Серноокислые электролиты кадмирования обладают незначительной рассеивающей способностью, осадки, полученные из этих электролитов (в отсутствие специальных добавок), отличаются крупнокристаллической структурой, в связи с чем введение в состав этих электролитов специальных добавок обязательно [17].

Плотные светлые осадки получаются, если в электролит на основе CdSO_4 , ввести 10 г/л желатина и 5 г/л нафталиндисульфокислоты [15, 16]. Положительно влияют также ОС-20, ОП-7, ОП-10, выравниватель А и др.

Обычно содержание кадмия в этих электролитах составляет 40-80 г/л и может быть повышено до 250-350 г/л с целью интенсификации процесса, например, при кадмировании проволоки [18].

На структуру осадков кадмия большое влияние оказывает введение в серноокислый электролит неионогенных ПАВ из группы полиэтиленгликолевых производных жирных спиртов (оксанола, синтанол ДС-10), продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена (ОП-7, ОП-10). Эти ПАВ биоразлагаемы в сточных водах гальванического производства. Одновременное присутствие нескольких ПАВ может оказывать более сильное действие на катодную поляризацию и структуру осадков [19] кадмия. Это в свою очередь объясняется образованием более плотных и прочных адсорбционных пленок на границе раздела металл - раствор [21].

Для повышения электропроводности в электролит добавляют хлористый натрий, сульфат натрия, сульфат аммония и сульфат алюминия (последние соли в качестве буферной добавки). В зависимости от состава электролита величина рН может составлять 2-3. Дальнейшее повышение кислотности усиливает выделение водорода, снижает $\text{ВТ}_к$ металла.

Недостаточная кислотность вызывает образование темных шероховатых рыхлых осадков [1].

Известны результаты сравнительных испытаний [10] на сопротивление замедленному разрушению образцов из высокопрочных сталей 30ХГСНА и ЭИ643 кадмированных в различных электролитах. Наихудшие результаты показали покрытия, полученные из сернокислого и цианидного электролитов.

Сульфатно-аммонийные электролиты

Для приготовления аммиакатных электролитов кадмирования часто растворяют CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в концентрированном растворе сернокислого аммония. Образующийся при этом сульфатно-аммонийный комплекс кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n]\text{SO}_4$ или $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]\text{SO}_4$ (константа нестойкости составляет $1,78 \cdot 10^{-5}$) растворяется в воде значительно лучше, чем хлористый аммиакат кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]\text{Cl}_2$, и позволяет работать в области более высоких плотностей тока [10].

В литературных источниках [1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 12] упоминается сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с уротропином и диспергатором НФ, содержащий дополнительно смачивающую добавку из ряда неионоактивных ПАВ, например, ОП-7, ОП-10, ОС-20. Добавки, используемые в этом электролите, способствуют улучшению внешнего вида кадмиевого покрытия, особенно в наиболее труднодоступных участках поверхности сложнопрофилированных деталей, в которых реализуется более низкие значения локальной плотности тока [57].

Хорошие результаты достигаются при введении в электролит (г/л): сульфата кадмия - (40-60), сульфата аммония - (240-260), ОП-10 - (0,7-1,2), диспергатор НФ (100 мл/л), уротропин (15-20) при катодной плотности тока $0,5-1,5 \text{ А/дм}^2$, рН 4-6, температуре $18-25^\circ\text{C}$.

При $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$ ВТ_k составляет 95 - 96%, а при увеличении до 1,5

$A/dm^2 VT_k$ падает до 82 - 83%. Рассеивающая способность в этом электролите выше чем в простом сульфатном электролите, в котором разряд ионов кадмия происходит из аква-комплексов состава $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ [10]. С уменьшением концентрации кадмия в электролите VT_k с ростом катодной плотности падает [20].

Диспергатор НФ, повышая катодную поляризацию, способствует равномерному распределению металла по катодной поверхности, уротропин уменьшает нижний предел, ОП-10 увеличивает верхний предел допустимых плотностей тока, в интервале которых на катоде образуются светлые гладкие осадки кадмия толщиной до 30 мкм и более [10]. К числу технологических преимуществ этого электролита также относится незначительное наводороживание металла при нанесении кадмия на высокопрочные стали. По данным [49, 10], содержание водорода на 100 г стали составляло после кадмирования в сульфатно-аммонийном электролите в 5-7 раз меньше, чем в цианидном.

В качестве добавок в сульфатно-аммонийные электролиты также вводят: желатин, клей, тиокарбамид, декстрин, этилендиамин, уротропин, гликокол и т.д.

Хлористо-аммонийные электролиты

Эти электролиты в промышленности применяют в основном для кадмирования деталей из высокопрочных пружинных сталей и деталей простой конфигурации с цементированной поверхностью по причине наименьшего наводороживания металла основы в процессе нанесения катодного кадмиевого покрытия. В состав электролита входят (г/л): хлористый кадмий - (40-50), хлористый аммоний - (200-280), хлористый натрий - (30-40), клей мездровый - (1-2), тиомочевина - (7-10) или этиленгликоль - (30-40). Технологические параметры: рН 4-4,5, при температуре 20-40°C, плотность тока на катоде 0,8-1,2 [18].

Восстановление на границе катод раствор происходит из комплексной соли хлор-аммиаката $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_m]\text{Cl}_2$.

Фторборатные электролиты

В состав фторборатных электролитов [2, 6], применяемых на практике для кадмирования деталей, к внешнему виду которых не предъявляется особенных требований входят (г/л): фторборат кадмия - (140-160), фтористоводородная кислота - (35-40), столярный клей - (1-2). Технологические условия: $\text{pH} \geq 1$, при температуре 20-22°C, катодная плотность тока 3-4 А/дм², при температуре до 50°C, катодная плотность тока 6-8 А/дм².

В состав фторборатных электролитов [2], применяемых для получения блестящего кадмирования деталей, входят (г/л): фторборат кадмия - (200-220), фтористоводородная кислота - (40-45), фторборат аммония - (25-40), нафталиндисульфокислота (НДСК) - (2,6-2,7) или закрепитель ДЦУ - (1-2). Технологические условия: pH около 3,5 при температуре 20-22°C, катодная плотность тока 2-3 А/дм².

Разработан также фторборатный электролит [19] состава (г/л): фторборат кадмия - (143-145), фторборат аммония - (42), желатин - (5), аллиламин - (1). В этом электролите на стали получены светло - серые осадки (VT_k около 100%) при относительно высокой катодной плотности тока - до 4 А/дм² и температуре 18-25°C без перемешивания.

Фторборатные электролиты кадмирования обеспечивают возможность применения более высоких плотностей тока, чем в других простых кислых электролитах из-за повышенной растворимости фторбората кадмия, кроме того они характеризуются лучшей рассеивающей способностью вследствие более значительного падения VT_k с ростом плотности тока. VT_a равен 100%, а в некоторых случаях, из-за химического растворения кадмия в кислой среде электролита, превышает указанное значение.

Пирофосфатные электролиты

Состав пирофосфатных электролитов кадмирования зависит от концентрации пирофосфата и значения pH. Показано [22], что при pH 7,5-8,7 кадмий может присутствовать в растворе в виде комплексов $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, $\text{CdP}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. При увеличении концентрации $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и pH содержание $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ резко уменьшается и возрастает относительное содержание ионов $\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$; при pH >9 наряду с последними, возможно образование гидроксокомплексы кадмия типа $\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})^{7-}$ [23]. Константы нестойкости комплексов: $\text{CdP}_2\text{O}_7^{2-}$ $K=[7,3\pm 1,6]\cdot 10^{-7}$; для $\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ $K=[2,5\pm 2,1]\cdot 10^{-8}$.

Электроосаждение кадмия из пирофосфатного раствора протекает при значительном смещении катодного потенциала в сторону более отрицательных значений. По данным поляризационные кривые, полученные без вращения и при вращении катода с частотой 330 и 1200 об/мин, показывают, что осаждение кадмия из пирофосфатного электролита при катодной плотности более $0,5 \text{ А/дм}^2$ сопровождается в основном диффузионными ограничениями, обусловленной, по-видимому, недостаточной скоростью отвода пирофосфатных ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ от поверхности катода [19].

Резкое смещение потенциала анода в сторону более положительных значений при сравнительно небольших анодных плотностях тока $0,5-0,75 \text{ А/дм}^2$ указывает на пассивирование анодной поверхности (при этом на кадмиевых анодах образуются солевые отложения $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, затрудняющие дальнейшее растворение металла, т.е. VT_a с ростом плотности тока падает). Наиболее эффективной добавкой для депассивирования анодов оказался трилон Б, в присутствие которого солевая пассивация не протекает.

Падение VT_k с повышением плотности тока и высокие значения поляризуемости катода способствует равномерному распределению металла

по катодной поверхности (особенно в присутствии трилона Б).

Рекомендуются следующие условия электролитического кадмирования из пирофосфатного электролита [24] (г/л): $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ - (192), $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ - (9,2) при температуре 50°C, катодная плотность тока - 0,2-2,0 А/дм², анодная плотность тока - 0,2-0,4 А/дм².

В присутствие в электролите 37,2 г/л трилона Б и 22 г/л $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ катодная плотность тока может быть повышена до 3,5 А/дм², анодная до 1 А/дм².

Трилонатные электролиты

Состав комплексов кадмия с трилоном зависит от рН раствора. По данным [25], при $pH \leq 3$ в электролите преобладают водородные комплексы кадмия $CdHY^-$, при $pH > 3,0$ - нормальные CdY^{2-} и при $pH > 10$ возможно образование гидроксокомплексов $[Cd(OH)_x Y]^{(2+x)-}$. Показано [19, 26, 27], что в кислых электролитах (при рН 3-4) при малой катодной поляризации разряжаются в основном простые ионы кадмия, образующиеся в результате диссоциации $CdHY^- \rightarrow Cd^{2+} + HY^{3-}$ и $CdY^{2-} + H^+ \rightarrow Cd^{2+} + HY^{3-}$.

Разряд и ионизация кадмия в трилонатных растворах происходит со значительным торможением, которое увеличивается при повышении рН раствора. Измерения катодной поляризации при вращении электрода и без него показали [27], что на поляризационных кривых появляется площадка предельного тока, имеющего диффузионный характер. До наступления предельного диффузионного тока катодная поляризации не зависит от скорости вращения электрода, что свидетельствует о смене диффузионного контроля на электрохимический.

Светлые мелкокристаллические осадки кадмия получены [25, 26] из электролита следующего состава (г/л): $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ - (68-45), трилон Б - (72-78), КОН - (15-20); рН 4-5; при температуре 18-25°C; $i_k = 1-1,5$ А/дм². Для устранения концентрационных изменений в электролите в процессе

длительного электролиза рекомендуют [27] применять комбинированные аноды из кадмия и графита с распределением токов в системе кадмий - графит, равным соответственно отношению 0,85:0,15, плотность тока на кадмиевом аноде должна быть не более 1 А/дм².

Аналогичные по качеству осадки получены [27] из более концентрированного электролита, содержащего (г/л): CdSO₄•8/3H₂O - (75-80), трилон Б - (120-130), КОН - (35-40); рН 6,5-7,5; при температуре 18-25°С: $i_k = 1,0-2,5$ А/дм²; $i_a = 0,7-1,0$ А/дм². По данным авторов, этот электролит имеет более устойчивый состав, чем предыдущий, и не требует применения комбинированного анода. Рассеивающая способность этого электролита, рассчитанная из данных о распределении металла в щелевой ячейке Молера при указанных выше условиях, составляет при i_{cp} 0,5, 1,0 и 1,5 А/дм² соответственно 32, 26 и 22%.

Хорошие по качеству осадки кадмия получены [28] из электролитов при рН = 11, содержащих (г/л): CdO - (32), трилон Б - (280), NaCl - (58) и NaOH, РС_м при i_{cp} 1,0 и 2,0 А/дм² равна 43 и 39%. Другой электролит содержал (г/л): CdSO₄•8/3H₂O - (64), трилон Б - (112) и NaOH - (40) при рН 11. В обоих случаях температура 18-25°С, плотность тока на катоде до 1,0 А/дм². ВТ_к кадмия при увеличении плотности тока более 5 А/дм² резко снижается и составляет 87, 75, 45 и 35% при плотностях тока соответственно 1; 5; 10 и 15 А/дм².

В работе [30] отмечается, что из электролитов при рН 8-12 и содержании трилона Б 180 г/л осадки кадмия получаются лучшего качества в более широком интервале потенциалов, чем при электролизе простых кислых электролитов.

В работе [28] предложен состав электролита для кадмирования (г/л): кадмий серноокислый - (42), едкий калий - (20), трилон Б - (75), температура комнатная, катодная плотность тока 0,3-1,6 А/дм², плотность тока можно увеличить до 3 А/дм² при перемешивании. Соотношение анодной плотности тока к катодной 1 к 2.

Тартратные электролиты

В работе [37] разработан кислый тартратно-боратный электролит состава (моль/л): CdCl_2 - (0,2), HCl - (0,1), H_3BO_3 - (0,4), NH_4Cl - (2), сегнетова соль - (0,26), желатин - 1 - 5 г/л, $i_k = 1,0-1,6 \text{ А/дм}^2$, рН 3,3-4,5, температура 18-25°C. Добавка сегнетовой соли и желатина увеличивает катодную поляризацию и способствует формированию плотных мелкокристаллических осадков.

Потоцкой Т.А., и Ксенофоновой Т.В. [38] предложен аммиачно-тартратный электролит с добавкой тиомочевины состава (г/л): CdCl_2 - (40-50), CdO - (10-15), NH_4Cl - (200-250), сегнетова соль - (35-40), тиомочевина - (5-10), мездровый клей - (1-2), рН 6-6,7, при температуре 18-25°C, $i_k = 1,0-1,5 \text{ А/дм}^2$. Стальные детали, кадмированные в указанном электролите, имеют незначительную водородную хрупкость.

Ацетатные электролиты

Перелыгиным Ю.П. и Виноградовым С.Н. [39] для получения качественных кадмиевых покрытий рекомендуется электролит состава (г/л): CdSO_4 пересчете на кадмий - (14-16), ацетат натрия - (50-60), Na_2CO_3 - (15-25), ОП-7 - (0,3-1,1), температура 18-25°C, $i_k = 0,5-2,0 \text{ А/дм}^2$, рН 3,5-4,5. ВТ_k составляет 90 - 96%, ВТ_a близок к 100%. Рассеивающая способность электролита при плотности тока 0,5 А/дм^2 составляет 50%.

Полилигандный пирофосфатно-трилонатный электролит

Н.И.Вахманцевой в 1978 году [31] проведено исследование бесцианистого полилигандного пирофосфатно-трилонатного электролита кадмирования на основе сульфата кадмия, пирофосфата калия и трилона Б.

Предложенный электролит отличается хорошими технологическими и эксплуатационными характеристиками: электролит устойчив во времени и не требует частой корректировки, предел рабочих катодных плотностей тока достаточно велик - от 0,8 до 3 А/дм², ВТ_к кадмия составляет 85 - 95 %, у электролита обнаружена хорошая рассеивающая способность.

Результаты исследования кинетики электроосаждения кадмия на вращающемся дисковом электроде - зависимость предельной плотности тока от скорости вращения - позволили заключить, что катодный процесс из полилигандного электролита на твердом кадмиевом катоде описывается закономерностями смешанной кинетики (причем при малых значениях поляризации главную роль играет перенапряжение разряда, а при переходе к большим значениям поляризации накладывается концентрационная составляющая).

Из сказанного следует, что при электроосаждении кадмия из пирофосфатно-трилонатного электролита необходимо одновременно учитывать замедленность разряда, диффузии и реакции.

Опытно-промышленному испытанию подвергся электролит состава, (г/л): сернокислый кадмий - (50), пирофосфат калия - (240), трилон Б - (108), сернокислый никель - (0,1-0,3) и ПАВ (в качестве ПАВ использовался диметилформамид - 10-50 г/л или декстрин - 3-5 г/л). Технологические параметры процесса: температура 40-50°C, рН 8-9, катодная плотность тока 0,8-6 А/дм² при покачивающейся катодной штанге. Получаемые на катоде кадмиевые осадки из электролита этого состава отличаются мелкозернистостью, плотностью, беспористостью, светло - серым цветом и достаточной равномерностью по толщине. Рассматриваемый электролит устойчив во времени и требует корректировки по основным компонентам с периодичностью 1-2 раза в месяц. Кадмиевые аноды при рН 8-9 не пассивируются.

Кадмиевые покрытия полученные из пирофосфатно-трилонатного электролита, подвергались коррозионным испытаниям на тепло -, холодо - и

влагоустойчивость от 2 до 30 суток. Полученные результаты сравнивались с данными испытаний контрольных кадмиевых покрытий, осажденных из цианидного электролита. Испытания показали, что при визуальном осмотре изделий оценка степени коррозионных поражений защитных кадмиевых покрытий, полученных из цианидного и пирофосфатно-трилонатного электролита, соответствует 7 и 8 баллам соответственно (согласно РМО 1718 - 65).

Сульфаминовый электролит

По данным [35], из сульфаминового электролита мелкокристаллические светлые осадки кадмия получаются лишь при наличии в нем органического ПАВ на основе триазола. Рекомендуется следующий состав электролита (в г/л): $\text{Cd}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ - (100-120), сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ - (28), уксусная кислота - (20), органическая добавка - (0,01-10); pH 2,5-3,5; катодная плотность тока 1-10 $\text{A}/\text{дм}^2$; ВТ_k кадмия при i_k до 5 $\text{A}/\text{дм}^2$ около 100%.

Нитрилуксусный электролит

Запатентован [36] высокопроизводительный электролит состава (г/л): CdO - (40), хлорид аммония - (8), нитрилуксусная кислота - (140), изоникатиновая кислота - (1), при температуре 26 - 49 °С, pH 5-7,5, катодная плотность тока 0,54-7,5 $\text{A}/\text{дм}^2$. Аноды кадмиевые. Скорость осаждения 0,7 мкм/мин. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью. Покрытия осаждаются с высоким ВТ_k и низкой степенью наводороживания в широком интервале плотностей тока.

Гликоколовый электролит

Гликоколовый электролит [10, 28] содержит кадмий в виде прочного комплексного соединения с α -аминоуксусной кислотой (гликоколом). Качество осадков кадмия, получаемого из этого электролита, в значительной степени зависит от pH раствора [10]. Лучшие результаты получены при pH 7-8, комнатной температуре и плотности тока до 1 А/дм^2 с высоким $\text{ВТ}_k = 98 - 100\%$. При снижении pH электролита до 4,5 и повышении содержания кадмия до 60 г/л катодную плотность тока можно повысить до 3 А/дм^2 [7].

При снижении значения pH качество осадков кадмия ухудшается, и в кислой области они представляют собой крупные кристаллы с дендритами по краям катода, что обусловлено заметным уменьшением катодной поляризации [10]. Последнее в свою очередь может быть объяснено изменением природы разряжающихся частиц.

Как показано [32], кадмий с гликоколом образует два типа соединений. В одном из них молекула гликокола $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (сокращенно GIH) занимает одно координационное место, образуя легко распадающиеся в воде соли (внешние комплексные соединения). Соединения этого типа (гликоколяты) образуются при действии гликокола на водные растворы солей кадмия в нейтральной к слабокислой среде. Они имеют общую формулу $\text{Cd}(\text{GIH})_n\text{X}$, где X - анион соли кадмия. Водные растворы этих соединений имеют кислую реакцию (pH 5).

В соединениях второго типа связь с нейтральным ионом кадмия устанавливается через азот и кислород карбоксильной группы. В этом случае образуются циклические внутренние комплексные соединения $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ или $\text{Cd}(\text{GI})_2$. Это соединение получают при растворении CdO или $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в водном растворе гликокола или после добавления щелочи к раствору соединений первого типа. Во внутрикомплексных соединениях прочность связи кадмия с гликоколом больше, чем в соединениях первого типа. Соединение $\text{Cd}(\text{GI})_2$ в водных растворах обладает

слабощелочной реакцией и после добавления кислоты переходит в соединения первого типа.

Предложенный [28] электролит имеет следующий состав (г/л): CdO - (10), гликокол - (110), NaCl - (58), тиокарбамид - (2,5), клей столярный - (1); pH 7-8; температура 20-35°C; катодная плотность тока до 1 А/дм²; ВТ_к кадмия 98 - 100%.

Этилендиаминовые электролиты

Электролиты на основе этилендиаминовых комплексов кадмия в определенных условиях дают светлые мелкокристаллические плотные осадки кадмия и могут заменять цианидные электролиты.

По данным [33], в растворах, содержащих этилендиамин (Еп) и аммиак, возможно образование смешанных аммиачно-этилендиаминовых комплексов кадмия, на что указывает смещение потенциала равновесия кадмия в сторону более отрицательных значений при увеличении концентрации Еп. Авторы рекомендуют электролит следующего состава (в г/л): CdCl₂•2,5H₂O - (75), (NH₄)₂SO₄ - (150), 20%-й раствор Еп – (75 мл/л), желатин - (1), тиокарбамид - (0,02); pH 9,8-9,9; температура 18-25°C; катодная плотность тока до 1 А/дм², анодная 0,4-0,5 А/дм².

Полиэтиленполиаминовый электролит

Полиэтиленполиаминовый электролит, разработанный в ЦНИИТМАШ [34], имеет следующий состав (в г/л): CdSO₄•8/3H₂O - (100), (NH₄)₂SO₄ - (400), полиэтиленполиамин - (120); pH 8-10, температура 20-25°C; катодная плотность тока 0,2-1,0 А/дм². По данным авторов, из этого электролита кадмий выделяется в виде гладких полублестящих осадков с высоким ВТ_к. Рассеивающая способность (РС_м) этого электролита, по данным о распределении металла в щелевой ячейке Молера при $i_{cp} = 0,5$ и 1 А/дм²

(pH \approx 8), равна соответственно 77 и 55%. Снижение pH электролита – уменьшение концентрации сернокислого аммония ведет к уменьшению катодной поляризации и ухудшению качества кадмиевых покрытий [7].

Моноэтаноламиновый электролит

Моноэтаноламиновый электролит [40], обеспечивающий получение светлых мелкокристаллических равномерных покрытий с хорошей адгезией, имеет состав (г/л): CdSO₄ - (50-70), (NH₄)₂SO₄ - (90-120), моноэтаноламин (70% водный раствор) - (150-210 мл/л), триметилпиразол - (20-30), H₂SO₄ - (3-5), клей столярный - (0,5-0,8), 2-оксинафталиден-N-2-(пиримидил)-амид сульфаниловой кислоты - (0,1-0,2), метиламинобензоилглутаминовая кислота - (0,05-0,17). Осаждение проводят при температуре 18-25°C, катодная плотности тока 1,5-3,0 А/дм².

Триэтаноламиновый электролит

Запатентован [41] электролит кадмирования на основе триэтаноламина состава (моль/л): кадмий (в пересчете на металл) - (0,5-2), триэтаноламин - (0,5-4), pH 7,5-9,9, при температуре 18-25°C, катодная плотность тока до 2,5 А/дм², аноды кадмиевые.

1.2 Обзор добавок для кадмирования

Введение некоторых добавок различных классов способствуют образованию более равномерных и плотных гальванических осадков с мелкокристаллической структурой, увеличению блеска и приданию ему определенных механических свойств (большей твердости, меньшей хрупкости и т.д.), уменьшению пористости и т.д.

Достаточно полно изучено влияние ряда добавок неорганического и органического классов на процесс осаждения металлов: ионы галоидов, CNS^- , CN^- , ClO^- , спирты жирного ряда, фенолы и нафтолы, карбоновые кислоты, сульфокислоты, ароматические амины и др. Выдвинуто несколько гипотез относительно механизма торможения электрохимических реакций высокомолекулярными веществами, такими как: декстрин, мездровый клей, желатин, пептон, альбумин и прочие, а также синтетическими поверхностно-активными добавками.

Синтетические ПАВ представляют собой органические вещества с более или менее длинной гидрофобной цепью атомов углерода, которая может включать гетероатомы ($-\text{[CH}_2\text{]}_x\text{-O-CH}_2\text{-}$), циклические группы атомов ($-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{]}_x\text{-C}_6\text{H}_5$), одну или несколько гидрофильных групп ($-\text{OH}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}^-$, $-\text{COOH}$ и т.д.).

Синтетические ПАВ делятся на три основных класса: катионоактивные, анионоактивные и неионогенные. Такое деление обусловлено диссоциацией первых двух групп в растворах электролитов с образованием положительно или отрицательно заряженного органического иона. Неионогенные ПАВ в водных растворах почти не диссоциируют. Вместе с тем, ориентация дипольных молекул неионогенных ПАВ на электроде зависит от их строения, природы, а также от знака и величины плотности заряда металла.

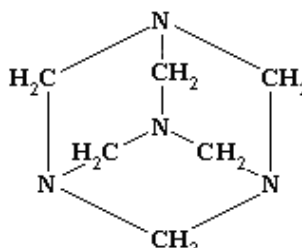
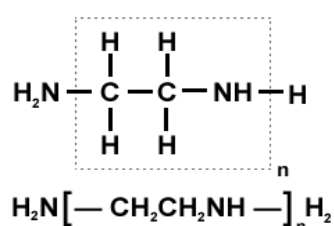
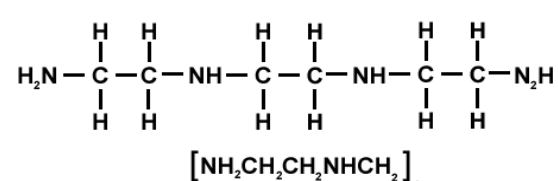
К классу анионоактивных веществ относятся, например: аллилсульфонаты ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Me}$), алкиларилсульфонаты ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$),

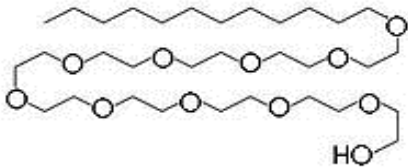
к классу катионоактивных веществ - соли четвертичных аммониевых оснований, например: цетилтриметиламмоний хлорид $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$, пиридиновые соединения, замещенные у атома азота, например: $C_{16}H_{33}NC_5H_4Cl$.

В таблице 1.5 приведены некоторые ПАВ, применяемые при кадмировании из различных электролитов.

Таблица 1.5

Поверхностно-активные вещества, наиболее широко применяемые в промышленности при нанесении кадмиевых покрытий

Класс ПАВ	Наименование ПАВ	Химическая характеристика ПАВ
Катионоактивные	Уротропин	Гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$ 
	ПЭПА	Полиэтиленполиамин 
	ТЭТА	Триэтилентетрамин 
Анионоактивные	Сульфанол НП-1	Смесь натриевых солей алкилбензолсульфокислот
	Диспергатор НФ	Продукт сульфирования нафталина серной кислотой с последующей

		конденсацией с формальдегидом -NaO ₃ SC ₁₀ H ₆ CH ₂ C ₁₀ H ₆ SO ₃ Na
Неионогенные	ОС - 20	Продукт реакции окиси этилена и смеси жирных спиртов
	ДС - 10	Оксиэтилированный спирт RO(CH ₂ CH ₂ O) _n H, где R=C10-C18, n=8-10 
	ОП - 10	Оксиэтилированный алкилфенол RC ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H, где R=C10, n=10
	Смачиватель СВ - 105	Продукт реакции окиси этилена и смеси моноалкилфенолов с алкильными остатками, содержащими 8-10 атомов углерода

Неионогенные (дипольные) молекулы ПАВ состоят обычно из нескольких полярных групп на конце длинной углеводородной цепочки, обуславливающих растворимость этих веществ. Все неионогенные ПАВ, как правило, являются продуктами конденсации окиси этилена, причем радикалами служат жирные кислоты, высшие жирные спирты и фенолы. Необходимо отметить возможность присоединения иона H₃O⁺ к неионогенным ПАВ с соответствующим изменением свойств.

Интерес к добавкам этого класса объясняется большей, по сравнению с подобными веществами других классов, поверхностной активностью, что определялось по результатам измерения скорости адсорбции на границе металл/раствор, а также, косвенным образом, по изменению поверхностного натяжения на границе раствор/воздух.

В связи с большой поверхностной активностью, синтетические ПАВ (их полярным концом) адсорбируются на электроде, сообщая ему некоторые гидрофильные свойства. При полном заполнении электрода мономолекулярным слоем адсорбата, увеличение концентрации последнего в растворе может гидрофобизировать поверхность электрода за счет некоторого мицеллообразования.

Большая поверхностная активность и адсорбируемость синтетических ПАВ определяется большим органическим радикалом, а также числом и расположением электронных пар в нем (чем больше пар электронов в органической молекуле, способных взаимодействовать или ассоциироваться без полного разрушения первоначальных связей с поверхностными атомами металла, тем больше притяжение таких молекул к металлу электрода и больше адсорбция)[48].

В работе М.А.Лошкарева и М.И.Севрюгиной [50] исследован ряд ПАВ (ОС-20, выравнитель «А», ОП-7, ОП-10) на процесс разряда металла и водорода. Выявлено, что указанные ПАВ являются ингибиторами катодного разряда ионов металлов. Отмечено, что специфичность действия рассматриваемых добавок на различные электродные реакции указывает на активационный механизм проникновения разряжающихся ионов через их адсорбционные слои на электродах. Зависимость адсорбционного тока от потенциала позволяет утверждать, что здесь реализуется случай торможения, когда дополнительный потенциальный барьер расположен внутри двойного электродного слоя. Вследствие заметного торможения при разряде ионов кадмия подъем тока совершается вблизи потенциала десорбции по мере понижения поверхностной плотности адсорбционной пленки.

При введении ПАВ в растворы электролитов кадмирования, происходит перестройка строения двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела металл/раствор. ПАВ ингибируют рост кристаллов кадмиевого покрытия на катоде, уменьшают их размер, увеличивают рассеивающую способность электролита.

В зависимости от потенциала точки нулевого заряда и равновесного потенциала поляризуемого электрода, а также от знака заряда ПАВ - ингибитора, находящегося в электролите, добавка интенсивно адсорбируется или десорбируется в определенных пределах потенциалов десорбции. На электроде со знаком заряда, противоположном знаку заряда молекулы ионогенного ПАВ, образуется пленка введенной добавки, препятствующая акту разряда деполаризатора. Через барьер, создаваемый этой пленкой, проходят только частицы, обладающие достаточным запасом энергии. Следствием этого является значительное снижение нормального предельного тока на поляризационной кривой.

Так, например, при введении в электролит добавки ОС - 20 потенциал выделения металла сдвигается в более электроотрицательную сторону вплоть до потенциала выделения водорода.

Если в раствор добавить ПАВ, диссоциирующие с образованием поверхностно-активных анионов, то Ψ_1 сильно сдвинется в отрицательную сторону, и катодная плотность тока при постоянном перенапряжении $\eta = \text{const}$ многократно возрастет.

Противоположная картина наблюдается в случае введения катионоактивных ПАВ в тот же электролит кадмирования. На практике часто применяют композицию из нескольких ПАВ разного класса для достижения большего эффекта.

1.3 Основные теоретические модели катодного восстановления ионов кадмия

Определение замедленной стадии электродной реакции имеет теоретическое и практическое значение, т.к. от ее природы зависят условия электролиза и структура катодного осадка.

Природа катодной поляризации при разряде аква-аммиачных комплексов кадмия была изучена С.Я.Поповым [51] по методу анализа

дифференциальных полярограмм, полученных на твердом микроэлектроде. Этот метод разработан С.Я.Поповым и впервые применен к изучению разряда кадмиевых комплексов.

На полярограммах, снятых в растворе аква-аммиачного комплекса состава $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, обнаружены две слабо выраженные полярографические волны. На дифференциальных полярограммах, полученных в том же растворе, имеются два ярко выраженных максимума и один минимум. Это указывает на последовательное протекание разряда двух видов соединений кадмия. Поэтому считают, что в начале процесса происходит разряд аква-комплексов $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а затем при более отрицательном значении потенциала разряжаются аква-аммиачные комплексы кадмия. Таким образом, смещение потенциала в сторону отрицательных значений может быть вызвано разрядом простых гидратированных ионов (диффузионное перенапряжение) и разрядом адсорбированных комплексных соединений, требующих для этого более высокую энергию активации (химическая перенапряжение).

Сдвиг потенциала в сторону более отрицательных значений при осаждении кадмия из электролитов с трилоном Б на ртутном амальгамном электроде исследовался в работах Д.И. Громик по методу определения энергии активации [52]. Установлено, что в данных системах, наряду с диффузионными ограничениями скорости, необходимо учитывать и замедленность электрохимической стадии процесса.

Наиболее подробно изучена кинетика катодной реакции восстановления кадмия из цианидных электролитов [53], где также, наряду с химическим перенапряжением, сказывается влияние диффузионных ограничений.

Коллективом авторов показан рост катодной поляризации электрода с увеличением плотности тока при восстановлении кадмия из сульфатных растворов с добавкой выравнивателя «А» [54]. При небольших значениях поляризации электрода эффективная энергия активации составляет 4,78

ккал/моль, что характерно для процессов с диффузионным контролем.

Вблизи точки нулевого заряда, когда на поверхности электрода формируется сплошная адсорбционная пленка и коэффициент заполнения θ близок к единице, емкость двойного электрического слоя в растворе с добавкой снижается, по сравнению с емкостью двойного слоя в чистом электролите, более чем в 5 раз. Примерно такое же снижение емкости двойного слоя обнаружено в присутствии другой добавки - ОП-10. При этом $A_{эфф}$ возрастает до 16,73 ккал/моль. Предполагается [54], что основной причиной торможения электродной реакции в этих условиях является увеличение энергии активации проникновения ионов через сплошную адсорбционную пленку.

Приведенные результаты указывают на важную роль природы, состава и строения разряжающихся частиц в катодном процессе. Таким образом, получение дополнительных данных по механизму и кинетике электродных процессов в электролитах кадмирования также может считаться актуальной задачей дальнейших исследований.

1.4 Особенности анодных процессов при электроосаждении кадмиевых покрытий

При растворении кадмиевых анодов в условиях стационарной диффузии будет соблюдаться уравнение:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{a.пред.}}\right),$$

где:

η - поляризация (диффузионное перенапряжение);

i - плотность тока, соответствующая данному перенапряжению ($i_k > 0$, $i_a < 0$);

$i_{a.пред.}$ - предельная анодная плотность тока.

Как видно из этого уравнения, скорость процесса растворения металла при увеличении поляризации в анодном направлении должна возрастать без ограничения. В реальных условиях бесконечное возрастание тока невозможно, поскольку невозможно бесконечное насыщение приэлектродного слоя ионами кадмия, отвод которых в объемную фазу ограничивается их диффузией и в конце концов будет достигнут предел растворимости данной соли кадмия. Дальнейшее увеличение концентрации ионов металла приведет к выпадению осадка, образованию фазовой пленки на поверхности металла, которая будет экранировать анод, снижая тем самым скорость растворения.

Показано, что при анодной плотности тока 7-8 А/дм² происходит пассивация анодов и обильное выделение кислорода, на аноде образуется слой черного мажущегося налета.

Показана возможность применения кадмиевых анодов совместно с нерастворимыми анодами (графит, платина, ОРТА) при необходимости корректировки электролита и снижения концентрации ионов кадмия в процессе электролиза.

1.5 Выводы из литературного обзора

Учитывая сказанное в литературном обзоре, можно сделать вывод об актуальности разработки электролита кадмирования с повышенной рассеивающей и кроющей способностью.

С точки зрения практической гальванотехники наиболее перспективным (среди бесцианистых электролитов кадмирования) для промышленного применения можно считать сульфатно-аммонийный электролит с уротропином и диспергатором-НФ (марка А или Б) [62]. Он позволяет осаждать мелкокристаллические, светлые, гладкие покрытия даже на сложнопрофилированные изделия, однако сложен в приготовлении, качество покрытия зависит от партии используемого диспергатора НФ, смачиватели типа ОП-7 или ОС-20 плохо растворяются в этом электролите; в области минимальных плотностей тока получают темные покрытия.

Аммонийные электролиты по значению рассеивающей способности занимают промежуточное значение между сернокислыми и цианидными электролитами. Наводороживание в этих электролитах значительно меньше, чем в цианидных. Эти электролиты обладают высокой электропроводностью, а в присутствии некоторых добавок по технологическим характеристикам приближаются к цианидным.

Следует также учесть возрастающие требования к технологичности электролитов кадмирования в условиях специфики нанесения кадмиевых покрытий в автоматическом режиме (движение автооператора по циклограммам автоматизированных гальванических линий).

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.

ГЛАВА 2.**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ****2.1 Материал образцов**

Для выполнения работы использовали образцы из 4 групп:

1. Углеродистая сталь 30ХГСА ТУ 14-1-950-86, ГОСТ 7417-75;
2. Высокопрочная сталь 65С2ВА ТУ 14-4-70-72, ГОСТ 14959-79;
3. Кадмиевые пластины Кд0 ГОСТ 1468-90;
4. Омедненные с одной стороны пластины фольгированного диэлектрика.

2.2 Подготовка поверхности образцов

Перед проведением экспериментов используемые образцы обезжиривали 20%-м раствором моющего средства «Технолюкс» при температуре 50-70°C в течение 10-15 минут, активировали в 10%-м растворе серной кислоты в течение 1-3 минут. После каждой операции образцы промывались сначала холодной проточной, а затем дистиллированной водой. При наличии на медных образцах темной оксидной пленки, их поверхность предварительно подвергалась травлению в течение 10-15 секунд в растворе, содержащем (г/л): CrO_3 - (100-120); H_2SO_4 - (40-60).

2.3 Приготовление электролитов

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 [59].

Порядок приготовления электролита:

1. Наполняли емкость примерно на 3/4 объема горячей дистиллированной водой (60-70°C);
2. При перемешивании вводили расчетные количества кадмия серноокислого и сульфата аммония и продолжали перемешивание до полного растворения солей;
3. Раствор охлаждали, отфильтровывали в рабочую емкость и вводили расчетное количество композиций ЦКН-04, ЦКН-04с, затем перемешивали до полного растворения (перемешивание сжатым воздухом не рекомендуется);
4. Доводили емкость до рабочего объема;
5. Проводили анализ электролита на содержание основных компонентов;
6. Отбирали пробу электролита для проведения анализа в ячейке Хулла (Яу-270) при силе тока 1А в течение 10 минут. В случае необходимости проводили корректирование электролита по композициям ЦКН-04, ЦКН-04с до получения качественного покрытия.

Покрытие, полученное из электролита, получалось гладким, компактным в области рекомендуемых плотностей тока.

Для электролиза в лабораторных условиях применялся стабилизированный источник тока Mastech NY1805D.

В условиях производства применялся подключенный к ванне кадмирования поверенный источник тока Flex Kraft.

2.4 Синтез добавки ЦКН-04

В качестве добавки ЦКН-04 в сульфатно-аммонийный электролит кадмирования вводился продукт конденсации гексаметилентетрамина ГОСТ 1381-73 и дихлорэтана ГОСТ 1942-86 [62, 65].

В емкости с водой растворяли расчетное количество гексаметилентетрамина, при интенсивном перемешивании добавляли дихлорэтан в эквимольном соотношении.

Конденсация протекала при температуре 70-80 °С в течение 2-2,5 часов, полученный продукт – жидкость темно-коричневого цвета, хорошо растворимая в воде.

Добавка ЦКН-04с разработана в «НПП «СЭМ.М», представляет собой композицию неионогенных ПАВ, выбрана в качестве смачивателя, не коагулирующего в сульфатно-аммонийном электролите.

2.5 Методика определения катодного выхода по току

Электролиз проводился в ячейках емкостью 250-500 мл. Катодом служила медная фольга толщиной 200-500 мкм с заданной площадью.

Использовались аноды из кадмия Кд0 ГОСТ 1468-90.

Взвешивание образцов проводилось на аналитических весах ВЛКТ-200, минимальный привес кадмиевого осадка составлял ≈ 50 мг. Для уменьшения погрешности каждый опыт воспроизводился три раза.

Выход по току рассчитывался по формуле:

$$ВТ_k = (M_{oc}/M_T) * 100, \%$$

где,

M_{oc} - привес образца, г;

M_T - теоретическое изменение массы, г.

2.6 Методика определения рассеивающей способности

Рассеивающую способность определяли согласно методике, приведенной в ГОСТ 9.309-86 [61]. Измерения проводили в щелевой ячейке Молера с пятисекционным разборным катодом. Щелевая ячейка представляет собой прямоугольную емкость, в которой анодное и катодное

пространства разделены перегородкой, не проводящей ток с узкой щелью.

Преимущества щелевой ячейки:

1. Катодное распределение тока не зависит от формы и расположения анода, находящегося за щелью;
2. Щель, в данном случае, представляет собой неполяризуемый анод, не вызывающий концентрационных изменений в электролите.

Стандартная ячейка имеет размеры в соответствии с рисунком 2.1, ширина щели составляет 3% от длины катода. В этой ячейке значение максимальной плотности первичного распределения тока к минимальной составляет 10:1. Таким образом, рассеивающая способность электролитов может быть исследована в широком диапазоне плотностей тока. Электрическая схема ячейки Молера представлена на рисунке 2.2.

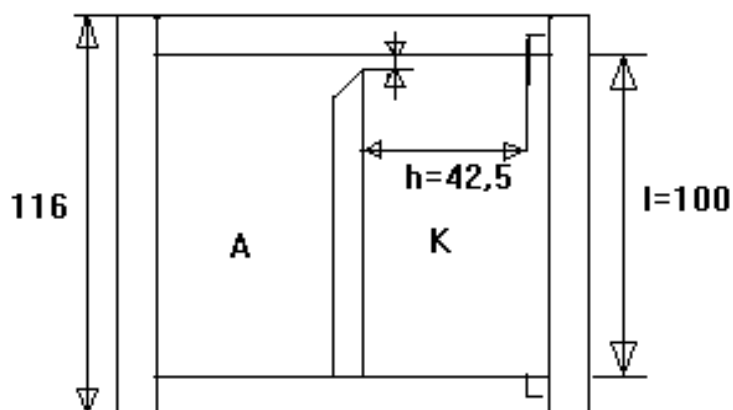


Рисунок 2.1. Схема щелевой ячейки Молера.

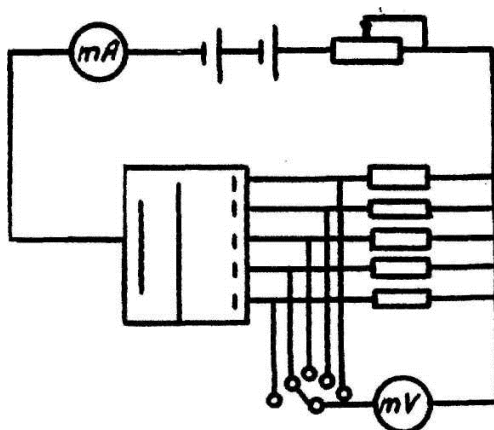


Рисунок 2.2. Электрическая схема для определения распределения тока и металла с помощью разборного катода в щелевой ячейке Молера.

Распределение металла определяли по привесу катодных секций после

электролиза с помощью разборного пятисекционного катода, изготовленного из диэлектрика. Измерительный блок разборного катода состоит из пяти омедненных с одной стороны пластин фольгированного диэлектрика размерами 125x18x0,7 мм. Высота уровня электролита в ячейке - 50 мм.

Вначале после предварительного обезжиривания и активации пластины сушили, взвешивали и устанавливали в измерительный блок разборного катода.

Затем после проведения электролиза измерительный блок извлекали из ячейки, демонтировали пластины, промывали, сушили и взвешивали.

Рассеивающая способность электролитов рассчитывали по уравнению:

$$PC_{\text{мет}} = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^5 |b_n - 1|}{3,185} \right) \cdot 100, \text{ где}$$

где:

$$b_n = \Delta m_n / \Delta m_{\text{ср}}$$

Δm_n - масса осаждаемого на n-ой секции металла, г;

$$\Delta m_{\text{ср}} = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 \Delta m_n.$$

Первичное распределение тока в ячейке Молера определено из уравнения Гнусина-Заржевского:

$$\frac{i_n}{i_{\text{ср}}} = \frac{l}{h} \left\{ \sum_{n=-k}^k \frac{1}{ch \left[\frac{\pi l}{h} \left(n - \frac{x}{2} \right) \right]} + 4ch \left(\frac{\pi l x}{h} \right) \frac{e^{-\frac{\pi k}{h}}}{e^{\frac{\pi l}{h}} - 1} \right\}, \text{ где}$$

l - ширина катода;

h - ширина катодного пространства;

x - расстояние от ближнего края катода (от щели ячейки);

n - принимает значения: (-1, 0, +1);

Эта формула проверена экспериментально в 0,5 н. растворе $Pb(NO_3)_2$

при средней плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ (таблица 2.1):

Таблица 2.1

Первичное распределение тока

Номер секции катода	1	2	3	4	5
x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$a_n = (i_n / i_{cp})_1$	2,202	1,141	0,745	0,400	0,250

2.7 Методика определения кроющей способности

По первой методике электроосаждение кадмия проводилось в ячейке Хулла (Яу-270), заполненной электролитом (267 мл), на омедненные с одной стороны пластины фольгированного диэлектрика размерами $100 \times 70 \times 0,7 \text{ мм}$ в течение 15 минут при силе тока 0,5 и 1,0 А [62, 63, 64, 65].

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 1,0 А визуально оценивался внешний вид покрытия [62].

По второй методике осаждение кадмия проводилось при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ в течение 15 минут на медную пластину размерами $150 \times 20 \times 0,5 \text{ мм}$, согнутую вдвое посередине, таким образом, чтобы внутренний зазор составлял 0,5 мм [62, 63, 64, 65].

После осаждения покрытие подвергалось хроматной пассивации. Образец одновременно имитировал реальную производственную деталь «пружина» из высокопрочной рессорно-пружинной стали 65С2ВА со схожей конфигурацией.

Хроматная пассивация проводилась в растворе состава (г/л):

натрий (калий) двуххромовокислый 2-водный от 10 до 25

натрий сернокислый	от 10 до 20
кислота азотная (плотность 1,41)	от 10 до 20 мл

в течение 20 секунд, далее покрытый образец высушивался.

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 [62].

2.8 Методика лабораторного контроля электролитов в угловой ячейке

Хулла

Определение диапазона плотностей тока, при которых возможно получение качественных кадмиевых покрытий из исследуемых электролитов, а также корректировка по добавкам ПАВ проводилась в угловой ячейке Хулла (Яу-270).

В качестве образцов использовались омедненные с одной стороны пластины фольгированного диэлектрика, размерами 100x70x0,7 мм.

Качество получаемых покрытий оценивалось визуально.

Схема ячейки приведена на рисунке 2.3.

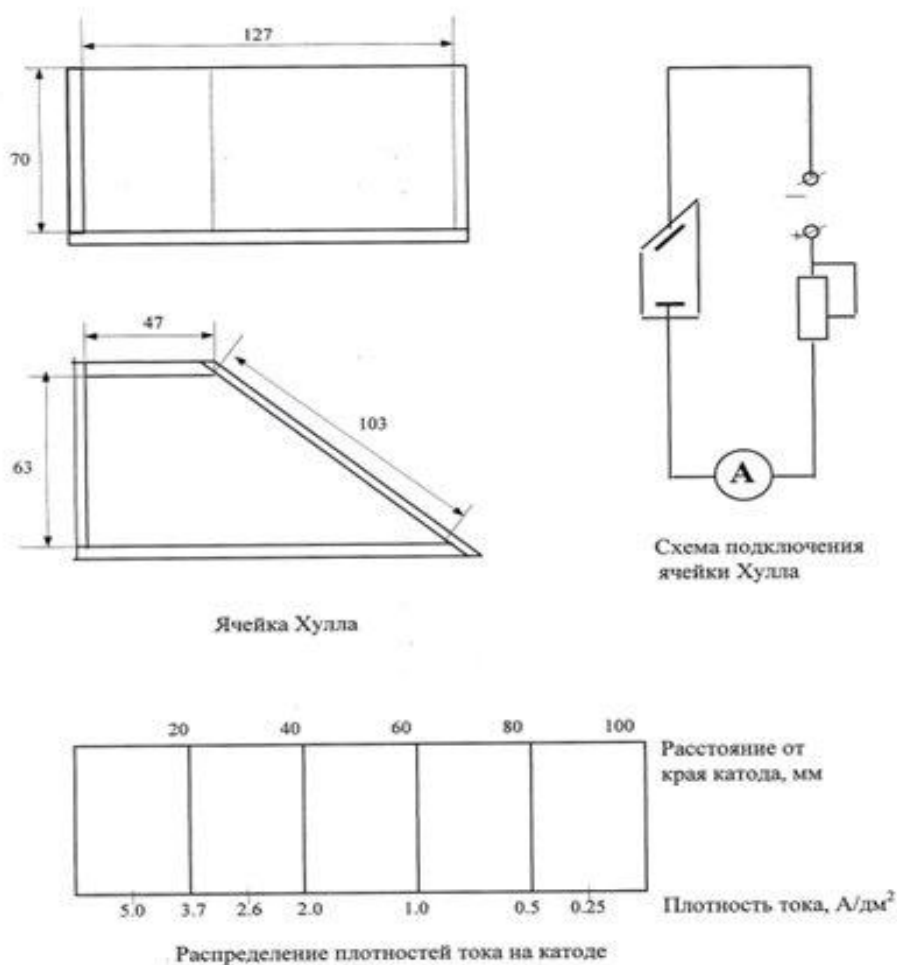


Рисунок 2.3. Ячейка Хуллы.

2.9 Поляризационные измерения

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 $0,01 \text{ дм}^2$.

Электродом сравнения служил стандартный хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1М1 ($E = 0,222 \text{ В}$). Результаты измерений пересчитывались по отношению к стандартному водородному электроду.

Измерения проводились в ячейке по трехэлектродной схеме (рисунок 2.4).

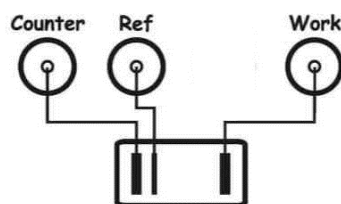


Рисунок 2.4. Трехэлектродная схема измерений.

где,

Work - рабочий электрод (катод),

Counter – вспомогательный электрод (анод),

Ref – хлорсеребряный электрод сравнения.

Рабочий электрод зачищали наждачной бумагой, тщательно промывали водой, затем активировали в 25% H_2SO_4 в течение 3-5 минут и вновь промывали водой.

Электрохимическую ячейку промывали сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой, затем заливали исследуемый электролит.

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°C.

2.10 Методика определения природы катодного предельного тока на вращающемся дисковом электроде

Рабочей частью вращающегося дискового электрода (рисунок 2.5) служил металлический стержень диаметром 5 мм, вмонтированный в изолирующую оболочку.

Оболочка вместе с дисковым электродом приводилась во вращение электромотором, вращение происходило вокруг вертикальной оси, проходящей строго через центр электрода. Дисковый электрод поляризовался от внешнего источника тока через металлический токоотвод (рисунки 2.5, 2.6).

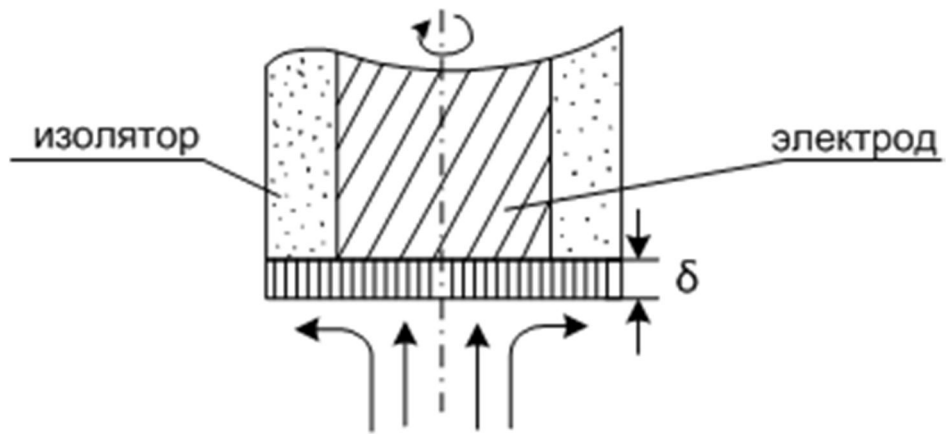


Рисунок 2.5. Схема вращающегося дискового электрода.

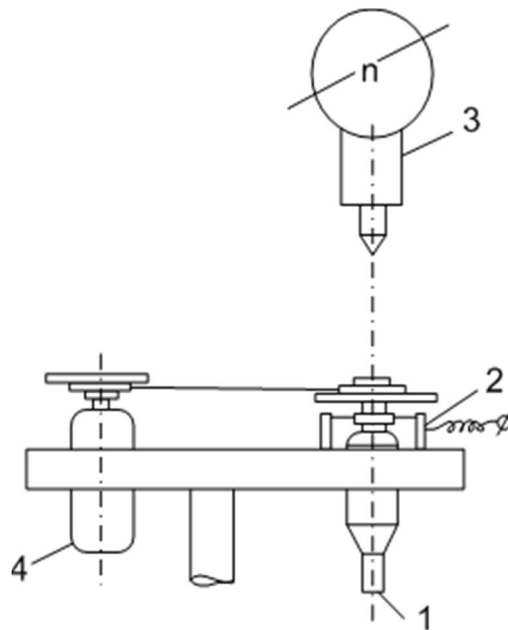


Рисунок 2.6. Общий вид установки с вращающимся электродом.

- 1 - вращающийся электрод,
- 2 - токоподвод,
- 3 - тахометр,
- 4 - электромотор.

Перед каждым опытом поверхность диска шлифовалась тонкой наждачной бумагой, затем промывалась дистиллированной водой и протиралась кашицей из венской извести. После этого электрод погружался на 1-2 минуты в 5%-ю серную кислоту, а затем промывался в стакане с дистиллированной водой в течение 2-3 минут.

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.

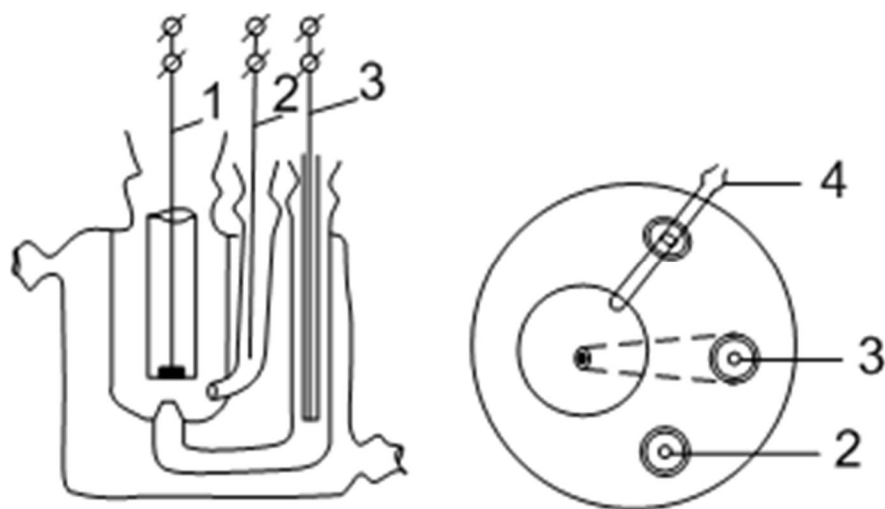


Рисунок 2.7. Ячейка для снятия поляризационных кривых на вращающемся дисковом электроде:

- 1 – исследуемый электрод,
- 2 – вспомогательный электрод,
- 3 – электрод сравнения,
- 4 – подача инертного газа.

Ячейку (рисунок 2.7.) 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.

2.11 Методика определения степени наводороживания основы стальных образцов

1. Исследования стандартных механических свойств стали 30ХГСА проводились совместно с ФГУП ВИАМ на испытательной машине

Zwick/Roell Z100 по ГОСТ 1497-84 [57].

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) [57].

Заготовки для образцов термообработывали на прочность $\sigma_B=110-130$ кгс/мм² (1079-1275 МПа) по режиму: закалка 900 °С, выдержка 30 минут, охлаждение в масле, отпуск 520 °С 1 час с последующим охлаждением на воздухе.

С целью получения сведений о влиянии нанесения кадмиевого покрытия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04, ЦКН-04с на изменение механических свойств и склонность к ЗХР, образцы покрывали слоем кадмия толщиной 15-20 мкм при плотности тока до 2,5 - 3 А/дм².

Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°С в течение 2 часов.

2. Испытания для количественного определения водорода на стальных образцах проводились в вакуумном анализаторе Galileo G8.

В качестве образцов использовались:

- пластины из углеродистой стали 30ХГСА, размеры образцов: 6х60х1 мм - 4 штуки в каждой партии,
- проволока из стали 65С2ВА, размеры образцов: Ø 5мм, высота 60 мм - 4 штуки в каждой партии.

Для количественного определения водорода два образца от партии образцов с нанесенным кадмиевым покрытием (толщиной 15-20 мкм) подвергались термообработке в атмосферной печи для обезводороживания при температуре 200°С в течение 2-х часов.

Оставшиеся два образца термообработку не проходили.

Затем один термообработанный и один не термообработанный образец с кадмиевым покрытием помещались в раствор щелочного снятия покрытия (для исключения наводороживания). Далее каждый из образцов отдельно

размечался под размер тигля анализатора водорода (6х6х1 мм) и вырезался гильотинными ножницами. Полученные образцы промывали в ацетоне ГОСТ 2603-79, марка «ч».

Во встроенной импульсной печи происходило сплавление образца, с последующим измерением содержания водорода в автоматическом режиме (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.

2.12 Методика определения коррозионной устойчивости кадмиевых покрытий

Сравнительные коррозионные испытания проводили на образцах размером 100 x 50 мм и площадью 1дм² с нанесенным, из электролитов №1, №3 (таблица 3.1), а также из исследуемого сульфатно-аммонийного электролита №2 (в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с), кадмиевым покрытием толщиной 10 мкм, без хромирования.

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.

2.13 Анализ электролитов

1. Определение содержания сернокислого кадмия проводилось объемным

трилонометрическим методом [60].

Реактивы:

- аммиак водный, 25-процентный раствор;
- раствор буферный (приготовлен в соответствии с п.1 справочного приложения 36 [60]);
- метиловый красный, индикатор;
- трилон Б, 0,1 Н раствор;
- хромоген черный, индикатор для сульфарсазена.

Ход анализа:

К аликвотной части раствора, содержащего 2,5 мл электролита, приливали 60-70 мл воды, две капли метилового красного, раствор аммиака (приливали до желтого окрашивания раствора), 10 мл буферного раствора, добавляли около 0,5 г хромогена черного или 1 мл сульфарсазена и титровали полученный раствор 0,1 Н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю или оранжево-розовую в желтую.

Содержание серноокислого кадмия (Н) в граммах на литр рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a * T * 2.282 * 1000}{m}$$

где:

- а - объем 0,1 Н раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;
- Т - титр 0,1 Н раствора трилона Б по кадмию (теоретический титр 0.00562), г/мл;
- 2,282 - коэффициент пересчета с кадмия на серноокислый кадмий;
- m - объем электролита, взятый на анализ, мл.

2. Определение содержания серноокислого аммония объемным методом с применением хлорида бария в присутствии индикатора ализарина S [60].

Реактивы:

- ализарин S индикатор;
- барий хлористый, 0,1 Н раствор;
- кислота соляная, 0,1 Н раствор;
- спирт этиловый или ацетон.

Ход анализа:

Аликвотную часть раствора, содержащую 1 мл электролита, разбавляли водой до 50 мл, прибавляли пять-семь капель индикатора ализарина S и по каплям добавляли раствор соляной кислоты до перехода фиолетовой окраски раствора в лимонно-желтую, затем еще две-три капли соляной кислоты, что соответственно равно величине рН 2,3-3,7, добавляли 40 мл этилового спирта (ацетона) и титровали полученный раствор 0,1 Н раствором хлористого бария до перехода окраски раствора в розовую.

Содержание сульфат-ионов (Н) в граммах на литр рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a * T * 1000}{m}$$

где:

a - объем 0,1 Н раствора хлористого бария, израсходованный на титрование, мл;

T - титр 0.1 Н раствора хлористого бария по сульфат-иону (теоретический титр 0,0048), г/мл;

m - объем электролита, взятый на анализ, мл.

Содержание сернокислого аммония (Н) в граммах на литр рассчитывали по формуле:

$$H = (N_1 - N_2 * 0,374) * 1,375$$

где,

N₁ - содержание общего количества сульфатов в электролите, г/л;

N₂ - содержание сернокислого кадмия в электролите, г/л;

0,374 - коэффициент пересчета с сернокислого кадмия на сульфат-ион;

0,375 - коэффициент пересчета с сульфат-иона на сернокислый аммоний.

2.14 Определение кислотности электролитов

Кислотность электролитов определяли с помощью поверенного рН-метра «Эксперт- рН».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Выбор составов электролитов кадмирования

Для нанесения кадмиевых покрытий на практике обычно применяют цианидные, сернокислые, хлористоаммонийные и сульфатноаммонийные электролиты.

Выбор составов электролитов кадмирования проводился с учетом анализа патентной и научно-технической литературы по принципу наиболее широкого распространения в действующих гальванических производствах (таблица 3.1).

В графе (i_k , А/дм²) приведены диапазоны плотностей тока при которых на ячейке Хулла удалось получить качественные кадмиевые покрытия.

Лабораторный контроль приведенных электролитов с помощью ячейки Хулла наглядно показал их эксплуатационные характеристики, в том числе диапазон катодных плотностей тока, внутри которого удалось получить качественные кадмиевые покрытия.

После нанесения кадмия на тестовую пластину, с целью имитирования производственных условий, проводили операцию хроматирования в растворе состава (г/л):

натрий двуххромовокислый 2-водный	от 10 до 25
или (калий двуххромовокислый)	
натрий сернокислый	от 10 до 20
кислота азотная (плотность 1,41)	от 10 до 20 мл

в течение 20 секунд, далее покрытый образец высушивался.

После хроматирования покрытие не должно стравливаться с тестовой пластины (особенно в области минимальных катодных плотностей тока).

Электролиты кадмирования наиболее широко применяемые в действующих
гальванических производствах

Компонент	Электролит №, содержание компонента, г/л					
	1	2	3	4	5	6
Кадмий сернокислый 8/3-водный	40-60	50	-	100	-	-
Кадмий хлористый 5/2 водный	-	-	-	-	40-50	20
Окись кадмия	-	-	25-40	-	-	8
Цианид натрия	-	-	80-130	-	-	-
Натрий сернокислый 10-водный	40-60	-	40-60	-	-	-
Серная кислота	40-60	-	-	-	-	-
Сернокислый аммоний	-	250	-	400	-	-
Хлористый аммоний	-	-	-	-	200-280	250
Хлористый натрий	-	-	-	-	30-40	-
Борная кислота	-	-	-	-	-	20
Уротропин	-	15-20	-	-	-	-
ПЭПА (ТЭТА)	-	-	-	120	-	-
Никель сернокислый	-	-	1-1,5	-	-	-
Едкий натр	-	-	20-30	-	-	-
Клей столярный	-	-	-	-	1-2	1-2
ОП-10	3-5	0,7-1,2	-	-	-	-
Диспергатор НФ-А или Б (мл/л)	-	100	-	-	-	-
Тиомочевина	-	-	-	-	7-10	2-4
pH	-	4-6	>10	8-10	4-4,5	6,6-6,8
$i_k, \text{A/дм}^2$	0,5-1	0,2-3	0,1-2	0,5-1,5	0,5-1,1	0,5-1,3
Температура, °С	18-35					

Показано, что наиболее перспективным среди бесцианистых электролитов кадмирования, для промышленного применения, можно считать сульфатно-аммонийный электролит с уротропином и диспергатором-НФ (электролит №2, таблица 3.1) [57].

Покрyтия, получаеmые из этого электролита мелкокристаллические, светлые, гладкие даже на сложнопрофилированных изделиях, однако этот электролит сложен в приготовлении, качество покpытия зависит от чистоты используемого диспергатора НФ, смачиватели типа ОП-7 или ОС-20 плохо растворяются в этом электролите.

3.2 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) [62, 65].

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 [66] и ГОСТ 12.1.007-76 [67] относятся к 3 классу опасности.

3.3 Определение концентраций компонентов электролита

За основу для исследований выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования следующего состава, г/л:

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

Методом варьирования концентраций компонентов электролита и проведением лабораторного контроля электролитов в ячейке Хулла, а также визуальной оценкой качества получаемого кадмиевого покрытия, определены уточнённые данные по составу сульфатно-аммонийного электролита кадмирования и условиям его эксплуатации (таблица 3.2).

Показано, что при снижении концентрации сернокислого кадмия в электролите (в присутствии сернокислого аммония в количестве 200 г/л и ЦКН-04 в количестве 10 мл/л) ниже 35 г/л допустимая катодная плотность

тока, при которой осаждаются качественные кадмиевые покрытия существенно снижается – при значениях i_k выше 1,1 А/дм² начинается активное выделение водорода, покрытие осаждается тёмное, мажущееся, при значениях i_k ниже 1,1 А/дм² покрытие светлое, мелкокристаллическое (кроющая способность остается высокой). Увеличение концентрации сернокислого кадмия выше 60 г/л приводит к снижению кроющей способности. Показано, что в области катодных плотностей тока ниже 0,2 А/дм² наблюдаются непрокрытые участки.

При концентрации сернокислого аммония (при введении сернокислого кадмия 50 г/л, ЦКН-04 - 10 мл/л) ниже 180 г/л снижается кроющая способность электролита. При катодной плотности тока ниже 0,2-0,3 А/дм² покрытие отсутствует. Такое явление, вероятно, вызвано тем, что ионы NH_4^+ так же, как и ионы H_3O^+ являются донорами протонов для адсорбированных молекул композиции ЦКН-04. Таким образом, уменьшение концентрации NH_4^+ так же, как и увеличение рН, снижает специфичность действия композиции, что сказывается на качестве покрытий.

Повышенное содержание сернокислого аммония (>260 г/л) создает условия для кристаллизации основных компонентов электролита.

Кроме того, высокая концентрация сернокислого кадмия (>60 г/л) в обедненном по сернокислому аммонийно (<180 г/л) сульфатно-аммонийном электролите кадмирования, существенно снижает кроющую (КС) и рассеивающую (РС) способность электролита даже в присутствии композиции ЦКН-04.

Высокие значения КС и РС сульфатно-аммонийного электролита в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с достигаются при содержании сернокислого кадмия в диапазоне 45-55 г/л, а сернокислого аммония 200-220 г/л.

Введение композиции ЦКН-04 улучшает кроющую способность сульфатно-аммонийного электролита и качество получаемых покрытий. При концентрации добавки менее 7 мл/л в области i_k ниже 0,15 А/дм² покрытие

отсутствует, при i_k выше 1,5 А/дм² наблюдается подгар. Повышение концентрации ЦКН-04 более 15 мл/л приводит к частичной коагуляции добавки, со временем возможно выпадение коричневых прозрачных кристаллов, которые снова переходят в раствор при интенсивном перемешивании. Таким образом, показано, что рекомендуемая концентрация композиции ЦКН-04 в исследуемом электролите находится в диапазоне 7 – 15 мл/л.

В процессе исследования сульфатно-аммонийного электролита кадмирования для улучшения качества и внешнего вида покрытия в области минимальных катодных плотностей тока и снижения чувствительности электролита кадмирования к случайным или системным загрязнениям применили композицию неионогенных ПАВ ЦКН-04с.

Добавка ЦКН-04с хорошо смешивается с исследуемым электролитом и не коагулирует, однако при концентрации её выше 10 мл/л снижается действие ЦКН-04, в результате чего покрытие приобретает матовую текстуру. При содержании ЦКН-04с менее 5 мл/л, добавка не проявляет своих свойств.

В диапазоне концентраций 5 - 10 мл/л добавка ЦКН-04с (в присутствии ЦКН-04 7-15 мл/л) улучшает внешний вид кадмиевого покрытия в области минимальных катодных плотностей тока и увеличивает предельную катодную плотность тока на 10-20 % [65]. Значения VT_k кадмия при этом практически не изменяются, а KC и PC_m остаются на высоком уровне.

Стоит отметить, что введение ЦКН-04с в диапазоне рекомендуемых концентраций оказывает благоприятное воздействие на внешний вид кадмиевых покрытий даже в случае загрязнения исследуемого электролита ионами посторонних металлов (меди, цинка, железа). Такие загрязнения имеют место в реальных производственных условиях при использовании некачественных химикатов для составления и корректировок электролита, либо в случае, когда ванны цинкования и кадмирования находятся рядом, а в качестве материала для изготовления подвесочных приспособлений и

токоведущих катодных/анодных штанг применяется медь или медные сплавы без изоляции [65].

Кадмиевые покрытия наилучшего качества получены при температуре 18 – 35°C и рН электролита от 3 до 5.

Таким образом, варьирование концентраций компонентов электролита и проведение лабораторного контроля электролитов в ячейке Хулла позволило предварительно определить состав электролита и условия электролиза.

3.4 Исследование катодного процесса

Исследование катодного процесса проводилось в сульфатно-аммонийных электролитах кадмирования в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с с различными концентрациями компонентов (таблица 3.2).

Таблица 3.2

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		

3.4.1 Катодный выход по току кадмия

Зависимости изменения $ВТ_k$ кадмия от катодной плотности тока при средних значениях рН и температуры, в исследуемых электролитах представлены в таблице 3.3.

Зависимость $ВТ_k$ от катодной плотности тока i_k

Электролит г	i_k , А/дм ²	рН	t , °С	$ВТ_k$, %	Внешний вид покрытия
1	0,5	4	25	95	Светлое
	0,75			90	Светлое
	1,0			85,7	Светлое
	1,25			80	Тёмное
	1,5			78	Тёмное
	2,0			74	Тёмное, рыхлое
2	0,5	4	25	97,47	Светлое
	0,75			93,73	Светлое
	1,0			91,24	Светлое
	1,25			86,65	Светлое
	1,5			84,17	Светлое
	2,0			80,05	Светлое
	2,5			74,23	Светлое
	3,0			69,26	Светлое
	3,5			63,22	Светлое
	4,0			56,51	Светлое
	4,5			52,17	Светлое
	5,0			46,64	Светлое
	5,5			32,58	Тёмное, рыхлое
3	0,5	4	25	97	Светлое
	0,75			96	Светлое
	1,0			96	Светлое
	1,25			94	Светлое
	1,5			92	Светлое
	2,0			90	Светлое
	2,5			84	Тёмное, матовое
	3,0			78	Тёмное, рыхлое

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

Зависимость $ВТ_k$ кадмия от рН и температуры для электролита №2 представлены в таблицах 3.4, 3.5.

Зависимость ВТ_к от рН

Электролит	рН	$i_k, \text{A/дм}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	ВТ _к , %	Внешний вид покрытия
2	2	1	25	70,04	Светлое
	2,5			85,96	Светлое
	3,0			88,50	Светлое
	3,5			90,57	Светлое
	4			91,24	Светлое
	4,5			92,46	Светлое
	5			90,81	Светлое
	5,5			88,23	Подгар по краям
	2	2	25	55,85	Светлое
	2,5			72,77	Светлое
	3,0			77,31	Светлое
	3,5			79,38	Светлое
	4			80,05	Светлое
	4,5			81,27	Светлое
	5			77,62	Светлое
	5,5			75,04	Подгар по краям
	2	3	25	44,06	Светлое
	2,5			60,98	Светлое
	3,0			66,52	Светлое
	3,5			68,59	Светлое
	4			69,26	Светлое
	4,5			68,48	Светлое
	5			64,83	Светлое
	5,5			58,25	Подгар по краям
	2	4	25	32,31	Светлое
	2,5			48,23	Светлое
	3,0			53,77	Светлое
	3,5			55,84	Светлое
	4			56,51	Светлое
	4,5			56,73	Светлое
	5			50,08	Светлое
	5,5			40,50	Подгар по краям
2	5	25	25,44	Светлое	
2,5			41,36	Светлое	
3,0			43,90	Светлое	
3,5			45,97	Светлое	
4			46,64	Светлое	
4,5			46,86	Светлое	
5			39,21	Светлое	
5,5			29,63	Подгар по краям	

Зависимость $ВТ_k$ от температуры

Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	$i_k, \text{A}/\text{дм}^2$	pH	$ВТ_k, \%$	Внешний вид покрытия
2	15	1	4	70,98	Светлое
	20			89,75	Светлое
	25			91,24	Светлое
	30			91,40	Светлое
	35			93,82	Светлое, матовое
	40			90,25	Тёмное, шероховатое
	15	2	4	58,79	Светлое
	20			74,56	Светлое
	25			80,05	Светлое
	30			80,21	Светлое
	35			78,63	Светлое, матовое
	40			75,06	Тёмное, шероховатое
	15	3	4	42,00	Светлое
	20			65,77	Светлое
	25			69,26	Светлое
	30			69,42	Светлое
	35			66,84	Светлое, матовое
	40			60,27	Тёмное, шероховатое
	15	4	4	32,25	Светлое
	20			53,02	Светлое
25	56,51			Светлое	
30	56,67			Светлое	
35	57,09			Светлое, матовое	
40	45,52			Тёмное, шероховатое	
15	5	4	18,38	Светлое	
20			42,15	Светлое	
25			46,64	Светлое	
30			46,80	Светлое	
35			47,22	Светлое, матовое	
40			38,65	Тёмное, шероховатое	

В электролите №1 (рисунок 3.1, кривая 1) и электролите №2 (рисунок 3.1, кривая 2) наблюдается более сильное падение $ВТ_k$ кадмия с увеличением катодной плотности тока, чем для электролита №3 (рисунок 3.1, кривая 3).

Отмечено, что для электролита №3 максимальные значения катодной плотности тока, при которых получены качественные кадмиевые покрытия,

составляет $\sim 2 \text{ А/дм}^2$, в электролите №1 при достижении катодной плотности тока $1,2-1,3 \text{ А/дм}^2$ осаждается темное кадмиевое покрытие, в электролите №2 светлые, мелкокристаллические покрытия получают вплоть до 5 А/дм^2 .

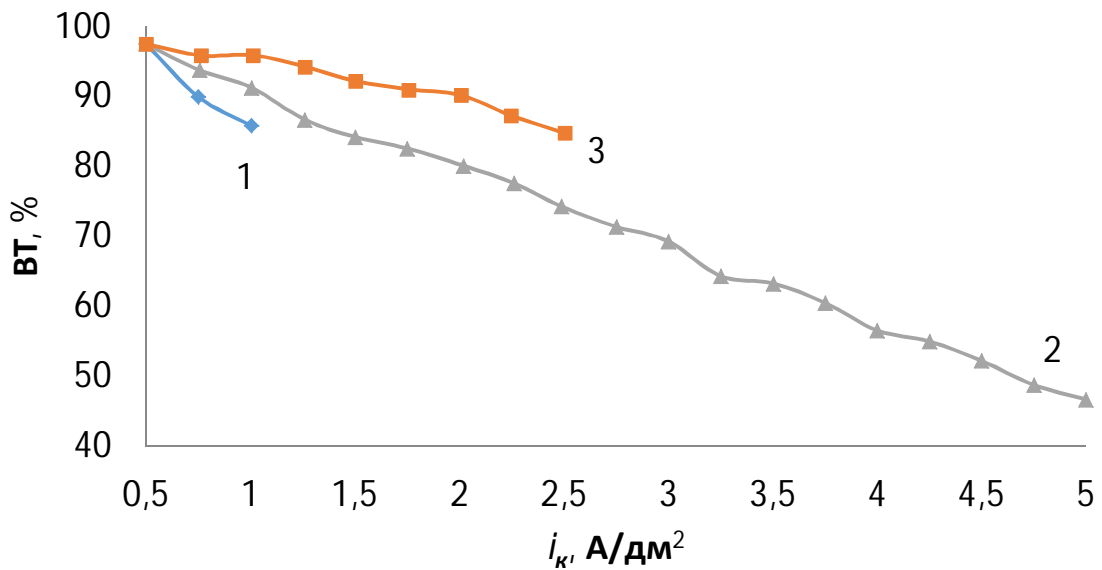


Рисунок 3.1. Зависимость ВТ_к кадмия от катодной плотности тока (при рН = 4 и температуре электролита 25°C). Номер кривой соответствует номеру электролита.

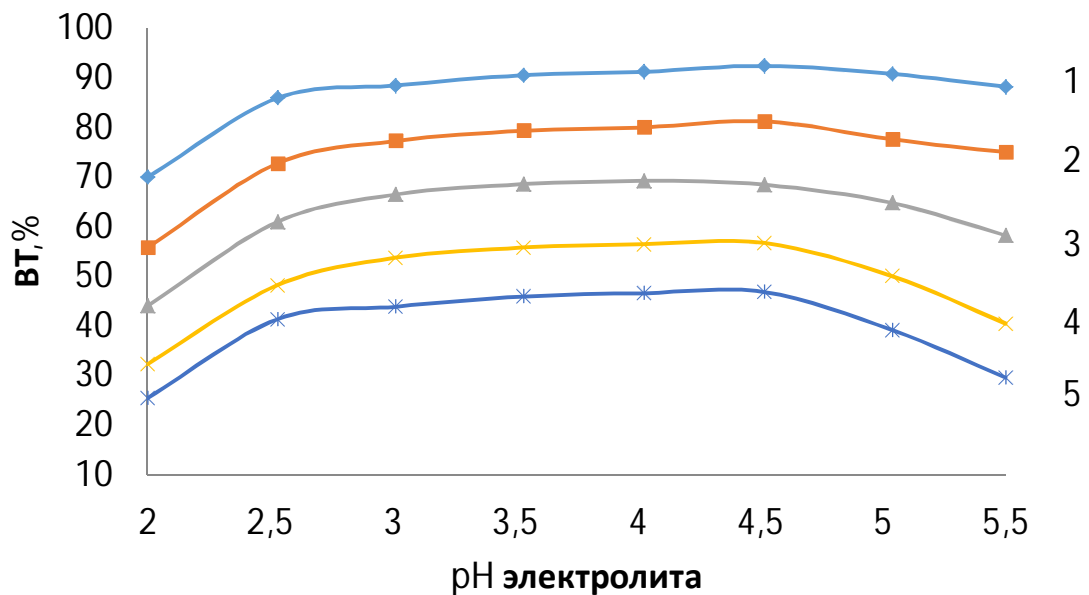


Рисунок 3.2. Зависимость ВТ_к кадмия от рН электролита при температуре электролита 25°C. Номер кривой соответствует значению катодной плотности тока.

На рисунке 3.2 показано, что в электролите №2 при рН ниже 3

снижается $ВТ_k$ 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.

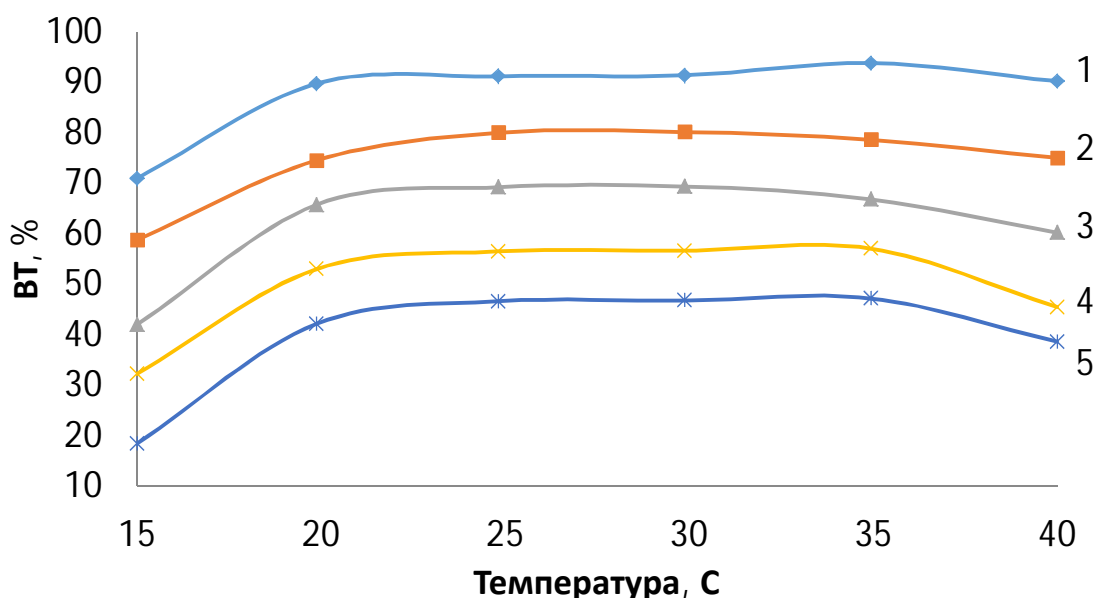


Рисунок 3.3. Зависимость $ВТ_k$ кадмия от температуры электролита при рН = 4. Номер кривой соответствует значению катодной плотности тока.

Температура электролита оказывает влияние на действие добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с (рисунок 3.3). 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 [43] композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

3.4.2 Рассеивающая способность по металлу

Зависимости изменения РС от катодной плотности тока для электролитов №1, №2 и №3 представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Рассеивающая способность по металлу электролита кадмирования

Электролит	t, °C	pH	i_k , A/дм ²	РС _м , %	Качество покрытия
1	25	4	0,25	80,00	Светлое
			0,5	83,90	Светлое
			0,75	89,02	Светлое
			1,0	87,20	Светлое
			1,25	75,85	Светлое
			1,5	70,00	Подгар по краям
2	25	4	0,25	80,00	Светлое
			0,5	88,00	Светлое
			0,75	93,41	Светлое
			1,0	92,42	Светлое
			1,25	90,18	Светлое
			1,5	88,23	Светлое
			2,0	86,50	Светлое
			2,5	86,12	Светлое
			3,0	85,61	Светлое
			3,5	85,11	Светлое
			4,0	83,45	Светлое
			4,5	82,15	Светлое
			5,0	79,22	Светлое
5,5	78,59	Подгар по краям			
3	25	4	0,25	80,00	Светлое
			0,5	82,00	Светлое
			0,75	85,37	Светлое
			1,0	84,27	Светлое

			1,25	69,63	Светлое
			1,5	61,95	Светлое
			2,0	60,55	Светлое
			2,5	59,26	Светлое
			3,0	57,94	Подгар по краям

Кривые зависимости PC_M от плотности тока (рисунок 3.4) коррелируют с зависимостью BT_K от i_K , представленной на рисунке 3.1.

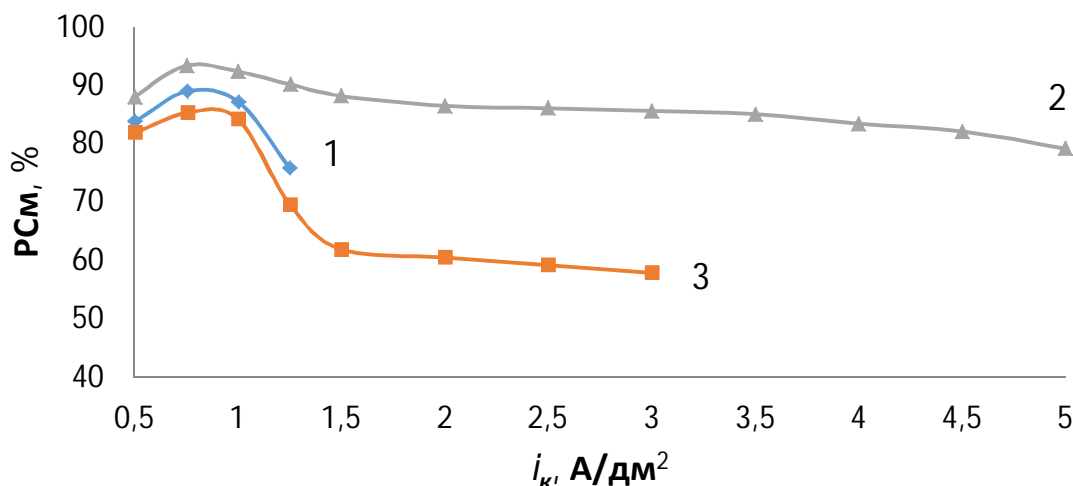


Рисунок 3.4. Зависимость PC_M от i_K , при $pH = 4$ и температуре электролита $25^\circ C$. Номер кривой соответствует номеру электролита.

3.4.3 Кроющая способность

Кроющая способность является одной из важнейших технологических характеристик электролитов, особенно для производственного технолога. Это понятие в широком смысле подразумевает под собой фактическое наличие покрытия в труднодоступных, углубленных участках поверхности сложнопрофилированных деталей [70] и может характеризоваться минимальной плотностью тока, при которой начинается электроосаждение металла [63, 69].

Вместе с тем кроющая способность электролитов может быть определена как:

1. Отношение максимального значения допустимой плотности тока к ее минимальному значению [63, 69, 70],
2. Способность электролита давать покрытие, закрывающее сплошь или частично рельефную поверхность без учета толщины слоя [63, 71].

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 [62]. При толщинах ≥ 15 мкм кадмиевые покрытия по внешнему виду равномерные, светлые, мелкокристаллические. Результаты исследования представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Кроющая способность электролита кадмирования [62, 57]

Электролит	i_k , А (на ячейку)	pH	τ , с ¹⁾	$S_{\text{покр}}/S_{\text{общ}}$, %	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).

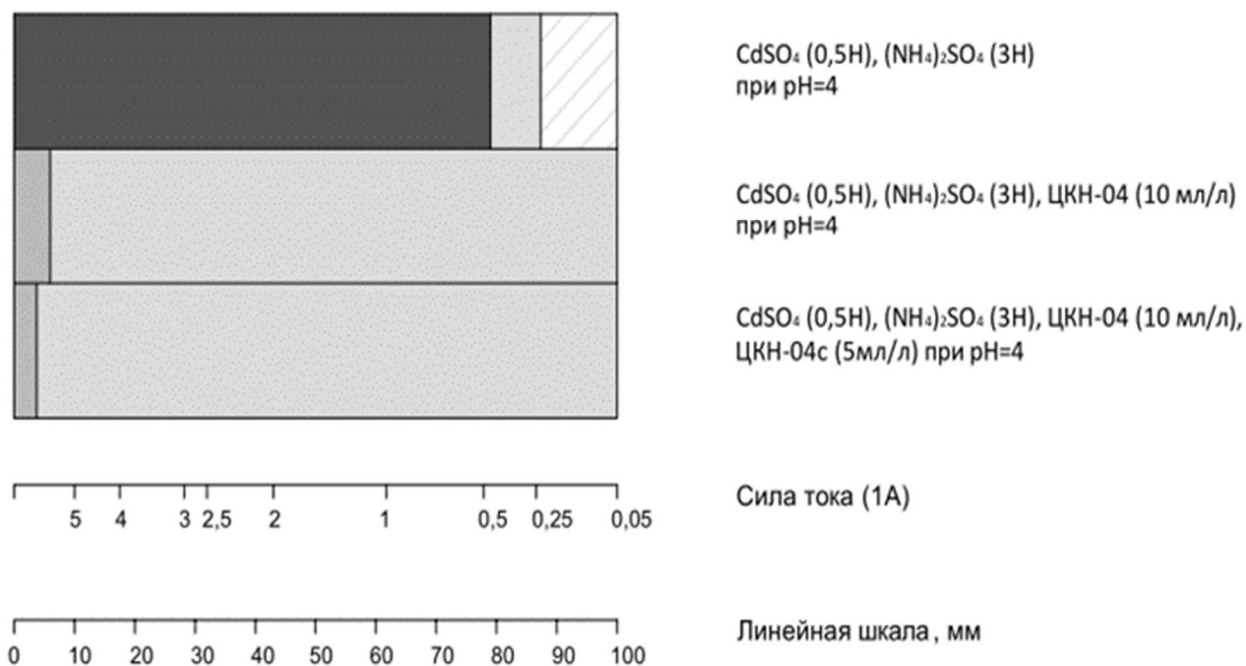


Рисунок 3.5. Внешний вид покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла (Яу-270) при введении ЦКН-04 и ЦКН-04с.

Добавка ЦКН-04 в сочетании с ЦКН-04с позволяет расширить диапазон катодных плотностей тока, при которых получают качественные кадмиевые покрытия (рисунок 3.5). Светлые, мелкокристаллические кадмиевые покрытия осаждаются при значениях плотности тока, стремящихся к нулю ($i_k = 0,05 \text{ А/дм}^2$).

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.

3.5 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 значений на катодной поляризационной кривой и появлению площадки предельного адсорбционного тока в области потенциалов от -0,5 до -1,0 В (рисунок 3.6, 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 [55].

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.

Для сравнения на рисунке 3.6, 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 катионоактивных ПАВ, а ее адсорбция в области потенциалов более положительных чем потенциал нулевого заряда кадмия в сульфатно-аммонийных электролитах (потенциал

нулевого заряда 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 3.17). 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.

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.

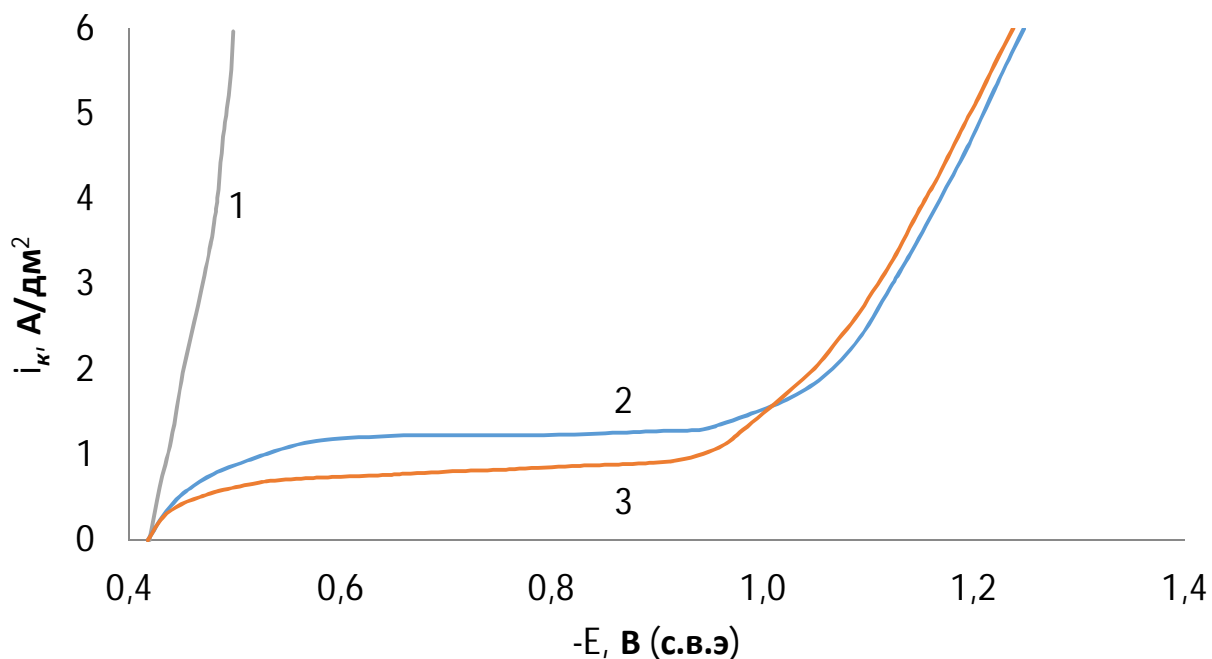


Рисунок 3.6. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые осаждения кадмия (температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость развертки 2 мВ/с).

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 pH = 4; **2** - 1 + ЦКН-04 - (10 мл/л); **3** - 2 + ЦКН-04с - (7 мл/л).

3.5.1 Определение природы катодного предельного тока на вращающемся дисковом электроде

Эффективный метод исследования кинетики электродных процессов основан на применении вращающегося дискового электрода. Этот метод позволяет выяснить роль стадий доставки, разряда и химического превращения в общем электродном процессе [42,56].

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 3.7, 3.8, 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 3.5) 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.

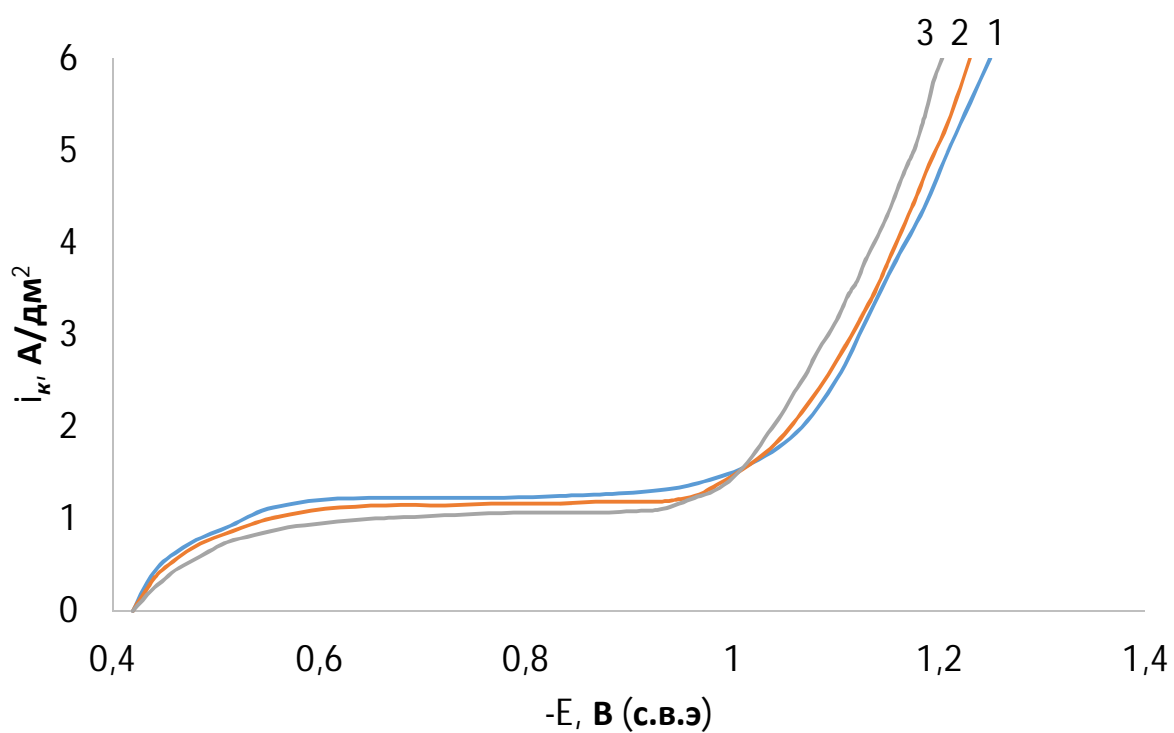


Рисунок 3.7. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые осаждения кадмия (температура $20 \pm 2^\circ C$, скорость развертки 2 мВ/с) при различных скоростях вращения (об/мин): **1** - 0; **2** - 400; **3** - 960.

Состав электролита (г/л): $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ - (50), $(NH_4)_2SO_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л) при $pH = 4$.

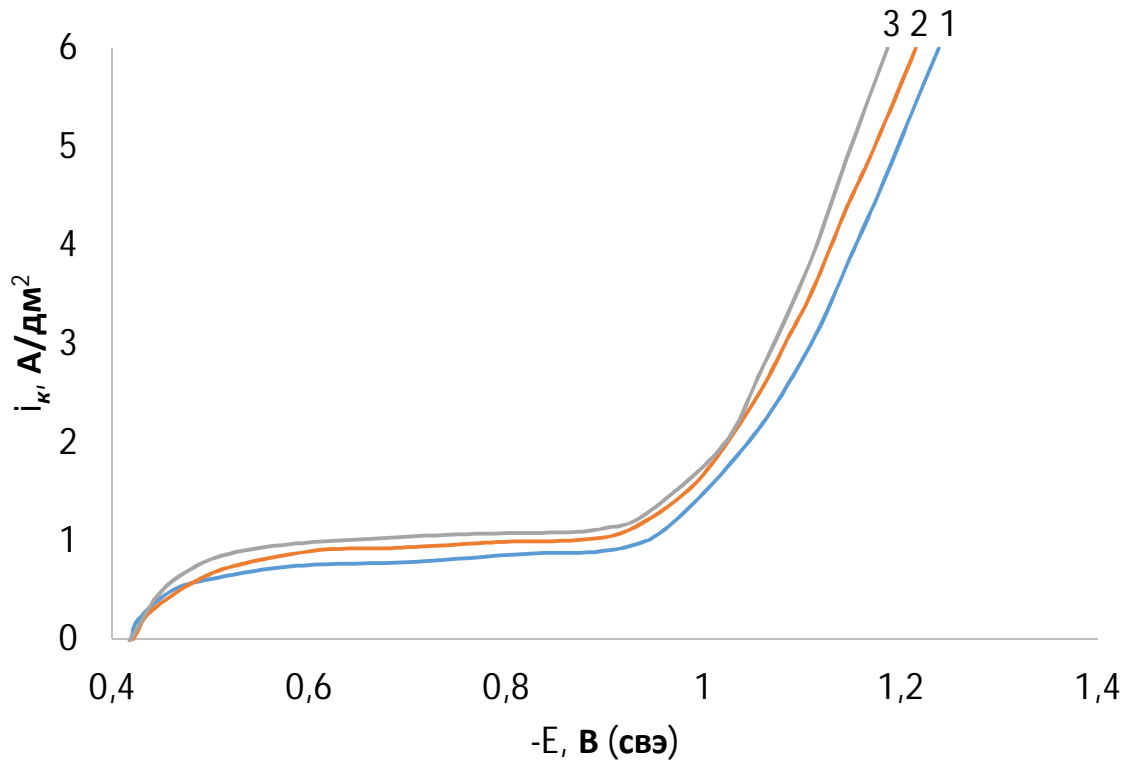


Рисунок 3.8. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые осаждения кадмия (температура $20\pm 2^\circ\text{C}$, скорость развертки 2 мВ/с) при различных скоростях вращения (об/мин): **1** - 0; **2** - 400; **3** - 960.

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 $\text{pH} = 4$.

3.6 Определение степени наводороживания основы стальных образцов

3.6.1 Влияние нанесения кадмиевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА

Важным фактором, способным снизить механические свойства сталей, является наводороживание. Наводороживание сталей способно вызвать уменьшение их пластических характеристик в условиях кратковременного разрыва и приводит к снижению длительной прочности под нагрузкой. Такое изменение механических свойств принято связывать с водородной хрупкостью [14].

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 [47].

Наиболее опасно влияние водородной хрупкости проявляется при наводороживании высокопрочных и закаленных сталей. Для углеродистых сталей при взаимодействии водорода с углеродом образуются углеводородные соединения, которые могут приводить к необратимым изменениям структуры.

Водород способен диффундировать в стальную подложку образца при проведении операций подготовки поверхности (катодное электрообезжиривание, травление, активация), и при нанесении покрытия [14, 44]. Количество водорода, выделяющегося совместно с осаждением кадмия на катоде, зависит от $ВТ_k$ кадмия, который показывает процентную долю полезного расхода тока, затраченного на осаждение кадмия. Остальная часть тока расходуется на побочные процессы, прежде всего на выделение водорода [47].

Изучение влияния технологии нанесения кадмиевого покрытия на

механические свойства стали 30ХГСА проводились совместно с ФГУП ВИАМ.

Заготовки для образцов термообработывали на прочность $\sigma_B=110-130$ кгс/мм² (1079-1275 МПа) по режиму: закалка 900 °С, выдержка 30 минут, охлаждение в масле, отпуск 520 °С в течение 1 часа с последующим охлаждением на воздухе.

После проведения термообработки из заготовок изготавливались образцы для исследования стандартных механических свойств и для испытаний на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) [57].

Данные по механическим свойствам образцов до нанесения кадмиевого покрытия (и без проведения предварительной обезводороживающей термообработки) представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Механические свойства образцов из стали 30ХГСА
до нанесения покрытия [57]

№ образца	Диаметр Ø, мм	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Временное сопротивление σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
1	5,00	1030	1130	14,5	55,0
2	5,00	1030	1130	15,0	55,5
3	4,99	1020	1140	16,0	56,0

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).

Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°С в течение 2 часов.

Данные по механическим свойствам образцов представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием, полученным из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 (с последующим проведением термообработки) [57]

№ образца	Диаметр Ø, мм	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Временное сопротивление σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
1	4,98	1030	1130	15,0	56
2	5,01	1020	1130	14,5	56
3	5,01	1020	1120	15,0	56

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).

Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°С в течение 2 часов.

Данные по механическим свойствам образцов представлены в таблице 3.10.

Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием, полученным из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с (с последующим проведением термообработки) [57]

№ образца	Диаметр \varnothing , мм	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Временное сопротивление σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
1	5,02	1020	1120	15,0	56,0
2	5,02	1010	1120	16,5	57,0
3	5,01	1020	1120	17,0	57,0

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) [57].

Замедленное хрупкое разрушение (ЗХР) нагруженных стальных деталей и узлов с искусственно созданными концентраторами напряжений, происходит в условиях эксплуатации изделия в результате длительного действия статических нагрузок [45].

Ранее установлено [46, 57], что развитие ЗХР характерно для высокопрочных сталей, содержащих мартенсит: мартенситостареющих, мартенситных и метастабильных аустенитных сталей.

Испытания на склонность к ЗХР, при нагрузке $0,75-0,85 \cdot \sigma_b^n$ 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 при температуре 200 °С в течение 2 часов.

Показано что вся партия образцов выдержала базу испытаний (таблица 3.11) [57].

Таблица 3.11

Результаты испытаний ЗХР [57]

№ образца	Нагрузка $0,8\sigma_{\epsilon}^H$, МПа	Площадь сечения S_{mm} , мм ²	Нагрузка P , кгс	Время до разрушения, ч
1	1336	16,3	2175	550
2	1336	16,0	2150	550
3	1336	16,2	2165	550

3.6.2 Количественное определение содержания водорода в углеродистой стали средней прочности 30ХГСА и высокопрочной рессорно-пружинной стали 65С2ВА

Из представленных зависимостей, можно сделать вывод о степени наводороживания образцов из стали 30ХГСА (рисунок 3.9) и стали 65С2ВА (рисунок 3.11) при электроосаждении кадмия из исследуемого сульфатно-аммонийного электролита в присутствии композиции ЦКН-04 [58].

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 3.10, 3.12 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.

Обезводороживание проводилось при температуре 200 °С и времени 2-х часов. Количество водорода в стальной подложке определяли на вакуумном анализаторе после снятия кадмиевого покрытия в щелочном растворе (для исключения наводороживания).

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.

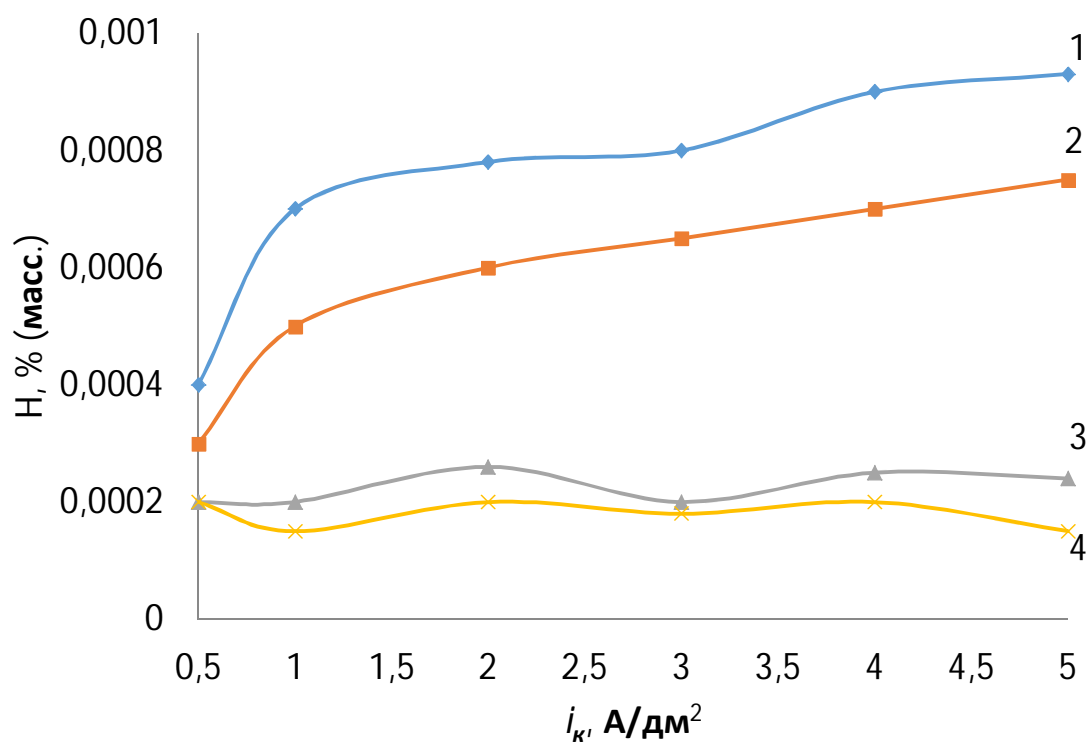


Рисунок 3.9. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА.

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 рН = 4.

1 - кадмированный образец;

2 - кадмированный образец (обезводороживание);

3 - образец после удаления кадмиевого покрытия;

4 - образец после удаления кадмиевого покрытия (обезводороживание).

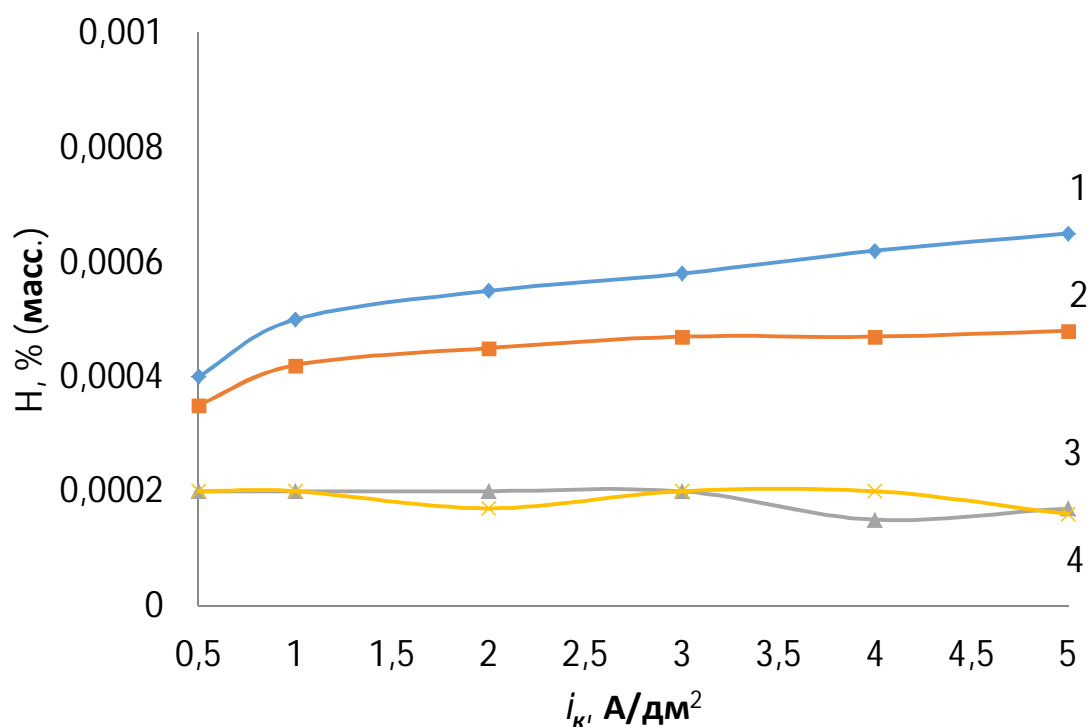


Рисунок 3.10. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), ЦКН-04с - (7 мл/л), при pH = 4.

1 - кадмированный образец;

2 - кадмированный образец (обезводороживание);

3 - образец после удаления кадмиевого покрытия;

4 - образец после удаления кадмиевого покрытия

(обезводороживание).

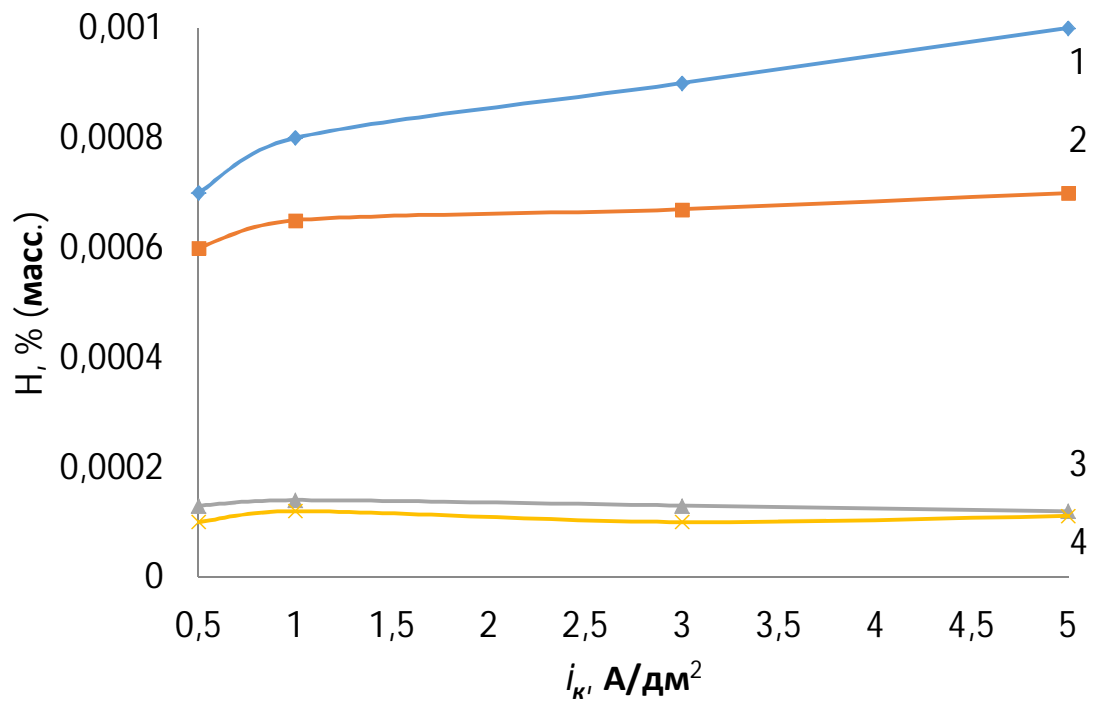


Рисунок 3.11. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА.

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 рН = 4.

1 - кадмированный образец;

2 - кадмированный образец (обезводороживание);

3 - образец после удаления кадмиевого покрытия;

4 - образец после удаления кадмиевого покрытия

(обезводороживание).

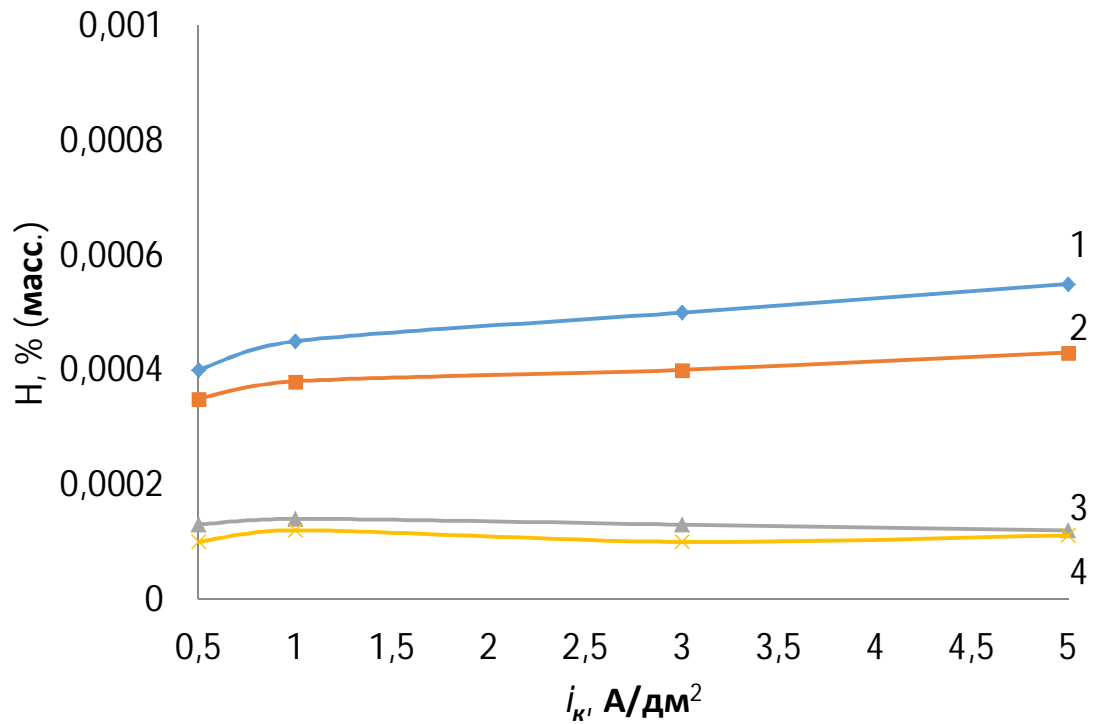


Рисунок 3.12. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита (г/л): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - (200), ЦКН-04 - (10 мл/л), ЦКН-04с - (7 мл/л), при pH = 4.

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

3.7 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-амонийного 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» [57] 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 (рисунки 3.13, 3.14, 3.15) и отработка режимов осаждения кадмиевого покрытия проводились на партии реальных производственных деталей «бугель» (рисунок 3.16) 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).



Рисунок 3.13. Вид автооператорной гальванической линии кадмирования (справа).



Рисунок 3.14. Вид позиции загрузки-выгрузки деталей в автооператорной гальванической линии кадмирования.



Рисунок 3.15. Панель управления автооператорной линией кадмирования.

На приведенную деталь (рисунок 3.16) требуется нанести кадмиевое покрытие толщиной не менее 6 мкм внутри двух боковых отверстий (точки 2, 3) [57].

Толщина покрытия на посадочных участках (точка 1) не должна превышать 9 мкм. Кроме этого недопустимо наличие контактных следов от подвесочного приспособления (точка 4).

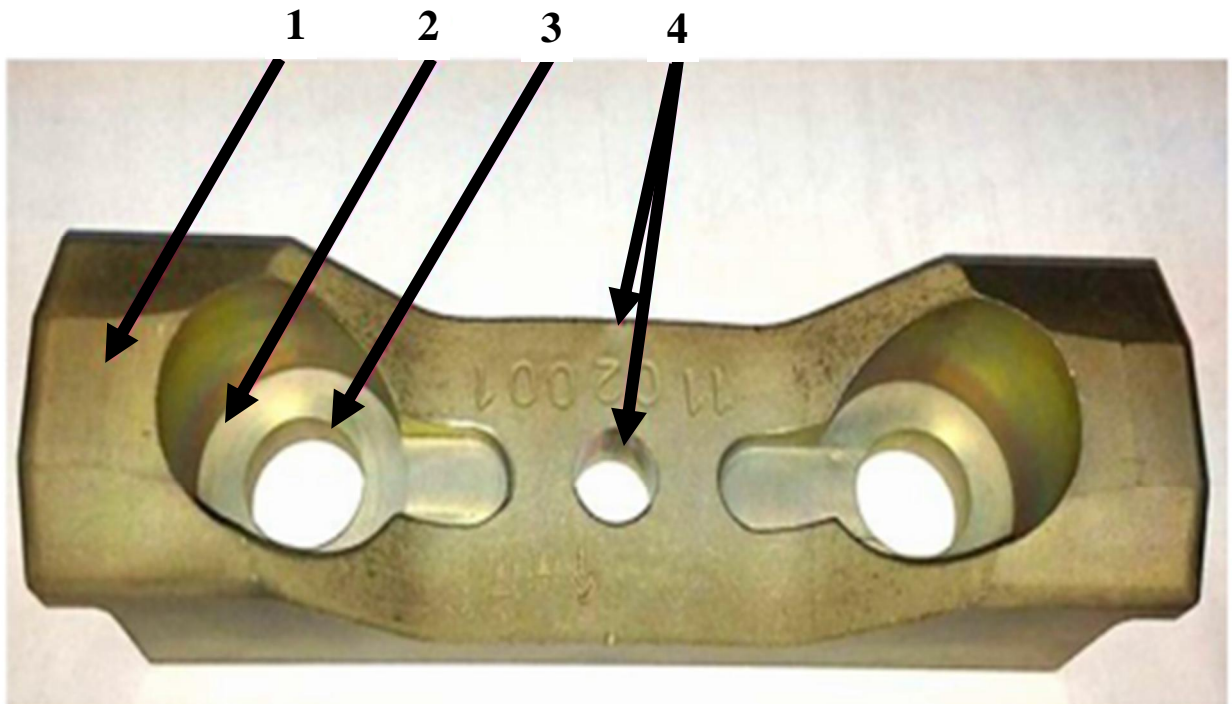


Рисунок 3.16. Деталь «бугель» с кадмиевым покрытием и последующим хромированием.

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 большего 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-04и 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.

Далее партию кадмированных деталей хроматировали или фосфатировали.

Для хроматирования кадмиевого покрытия применялся раствор следующего состава (г/л):

Натрий двуххромовокислый 2-водный	10 - 25
или (калий двуххромовокислый)	
Натрий сернокислый	10 - 20
Кислота азотная (плотность 1,41)	10 - 20 мл

Температура раствора 15-28°С, время обработки 5-30 с.

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.

Для фосфатирования кадмиевого покрытия применялся раствор следующего состава (г/л):

Барий азотнокислый	30 - 40
Цинк азотнокислый	20 - 10
Монофосфат цинка	8 - 12

Температура раствора 80 - 85°C, время обработки 5 - 10 мин.

После промывки в тёплой и холодной воде фосфатный слой наполняли в растворе бихромата калия 50 - 80 г/л при температуре раствора 70-80 °С в течение 5-10 мин.

Равномерный, плотный, мелкокристаллический фосфатный слой серого цвета, по внешнему виду соответствует требованиям ГОСТ 9.301-86.

3.7.1 Работоспособность исследуемого 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, РС_м и ВТ_к кадмия) и внешний вид покрытия практически не изменились (таблица 3.12, рисунок 3.17).

Таблица 3.12

Изменение КС, РС_м и ВТ_к кадмия в условиях длительного электролиза

Количество электричества, А·час/л	Внешний вид покрытия	рН	Содержание (NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л	Содержание CdSO ₄ , г/л	КС, сек.	РС _м , %	ВТ _к , %
10	Светлое	4,4	198	52	<3	90	97
20	Светлое	4,7 ¹⁾	198	53	<3	89	96
30	Светлое, матовое	4,1	195	56	<3	90	96
40 ²⁾	Шероховатое	4,5	199	51	10	90	96

Количество электричества, А•час/л	Внешний вид покрытия	рН	Содержание (NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л	Содержание CdSO ₄ , г/л	КС, сек.	РС _м , %	ВТ _к , %
50	Светлое	4,8 ¹⁾	197	50	<3	90	95
60	Светлое	4,0	202	52	<3	89	97
70	Светлое	4,3	196	52	<3	91	92
80	Светлое	4,8 ¹⁾	196	53	<3	88	96
90	Светлое	3,7	195	55	<3	87	96
100 ³⁾	Светлое	4,2	193	50	<3	90	97
200	Светлое	4,2	202	51	<3	91	94
300	Светлое	4,1	200	54	<3	90	92
400	Светлое	4,5	199	50	<3	90	93
500	Светлое	4,5	199	50	<3	90	93

Примечание:

1. корректировка рН;
2. проведена корректировка композицией ЦКН-04 в количестве 5 мл/л (50 % от исходного содержания). Далее корректировки проводились каждые 20 ампер-часов на 1 л раствора добавлением ЦКН-04 в количестве 4 мл/л;
3. добавлено 10 г/л сернокислого аммония.

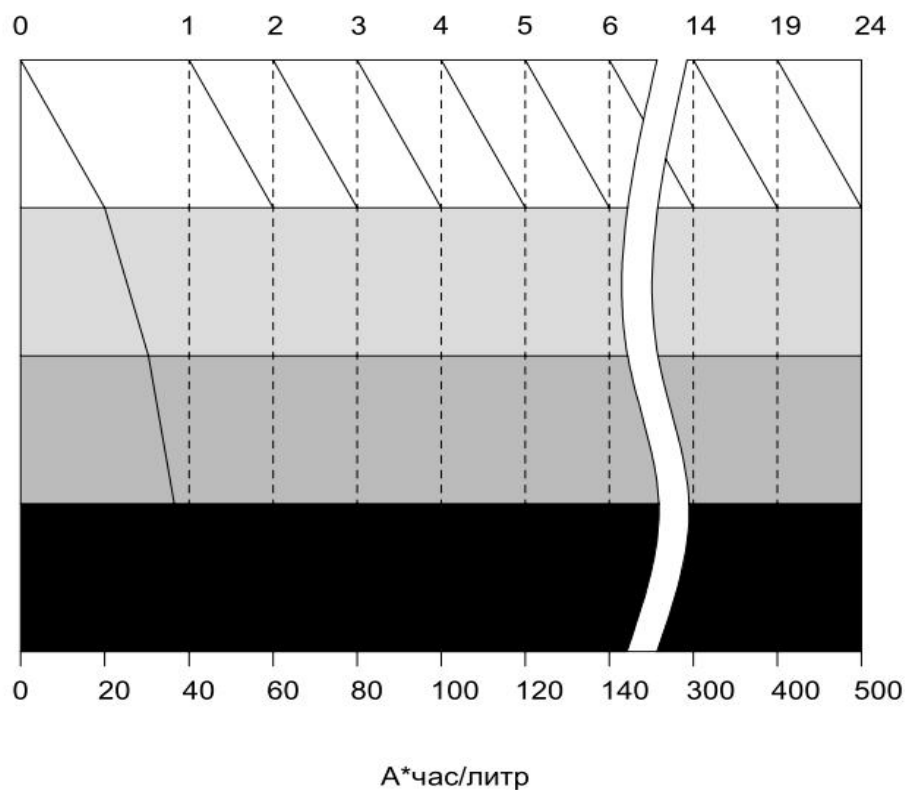


Рисунок 3.17. Изменение внешнего вида кадмиевых покрытий в условиях длительного электролиза.

Корректировка исследуемого электролита по основным компонентам производилась на основании результатов хим.анализов.

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.

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.

3.8 Коррозионная устойчивость кадмиевых покрытий

Коррозионные испытания проводили на образцах площадью 1дм^2 с нанесенным из электролитов, приведенных в таблице 3.13, 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.

Таблица 3.13

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	-
рН	1-2	4	>10
$i_k, \text{А/дм}^2$	0,5-1	0,1-5	до 2

Сравнительный анализ коррозионной устойчивости кадмиевых покрытий, полученных из электролитов №1-№3 показаны на рисунке 3.18.

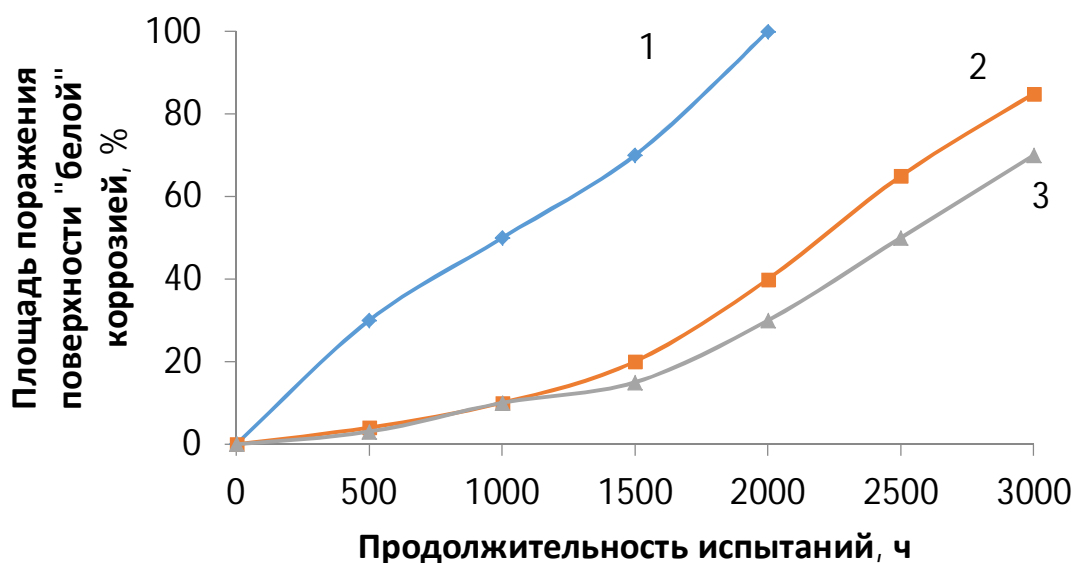


Рисунок 3.18. Данные сравнительного анализа коррозионной устойчивости кадмиевых покрытий, полученных из электролитов №1-№3.

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.

3.9 Обезвреживание сточных вод

Обезвреживание сточных вод заключается в нейтрализации сточных вод и отработанных растворов на очистных сооружениях (рисунки 3.19, 3.20, 3.21) и удалении из них ионов кадмия, аммония, хрома, композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

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

Промывные сточные воды и отработанные растворы с содержанием NH_4^+ нейтрализуются в реакторе оксидации. В данном реакторе происходит оксидация NH_4^+ посредством дозирования 40% раствора NaClO_4 и 20% раствора NaHSO_3 . Необходимое значение pH поддерживается растворами H_2SO_4 и NaOH . Окисленные аммониевые стоки далее поступают на очистку совместно с кислотно-щелочными сточными водами.

Промывные сточные воды, содержащие ионы Cr^{6+} и отработанные растворы из ванны хроматирования кадмия нейтрализуются в реакторе восстановления. Необходимое значение pH (2-2,5) в реакторе поддерживается растворами H_2SO_4 и NaOH , далее за счет дозирования восстановителей (20% раствор NaHSO_3 , либо 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) достигается необходимое значение RedOx потенциала восстановления ионов Cr^{6+} (250-255 мВ). Восстановленные стоки, содержащие ионы Cr^{3+} далее поступают на очистку совместно с кислотно-щелочными сточными водами.

В работе [68] показана эффективность применения нерастворимого титанового анода, покрытого диоксидом иридия и диоксидом свинца для электрохимической регенерации хроматно-нитратного раствора в ванне хроматирования кадмия и снижения нагрузки на очистные сооружения.

Кислотно-щелочные сточные воды, содержащие ионы кадмия и других металлов поступают в реактор коагуляции, куда подается 40% раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ либо раствор на основе аквауратов (полиоксихлорид алюминия),

затем в реактор нейтрализации, где дозированием NaOH и серной кислоты происходит корректировка pH на требуемое значение (pH 8-9) и образование мелкой хлопьевидной массы гидроксидов металлов.

Затем процесс продолжается в реакторе флокуляции, в котором происходит увеличение образовавшихся в реакторе коагуляции слипшихся частиц коллоидной системы за счет дозирования органического флокулянта (на основе полиакриламида) с образованием более крупных рыхлых хлопьевидных скоплений (флоккул).

Нейтрализованная вода с содержанием хлопьевидных скоплений отстаивается в пластинчатом шламоотстойнике. После седиментации осадок собирается со дна системой подвижных перфорированных трубок, подключенных к мембранному насосу, и подается на фильтр-пресс. После фильтр-пресса образуется шлам с заданной влажностью, который должен быть утилизирован.

Верхний слой осветленной воды после седиментации подается на песочный фильтр и фильтр с активированным углем. Из данной фильтровальной системы вода поступает в систему ультрафильтрации, которая обеспечивает максимальную сепарацию коллоидных и мельчайших нерастворимых частиц.

Далее предварительно очищенные стоки проходят очистку на установке обратного осмоса, где при помощи мембран (которые способны задерживать растворимые соли) происходит разделение воды на два потока:

- пермеат (вода избавленная от солей - чистая вода) возвращается в гальванические линии,
- концентрат (раствор концентрированных солей) подается на блок вакуумного выпаривания, где происходит «загущение» концентрата. Концентрат в виде концентрированного «рассола» (400-500 г/л) далее должен быть утилизирован.

ПДК ионов кадмия и аммония в воде водоемов санитарно-бытового водопользования определяется местными органами санэпиднадзора.



Рисунок 3.19. Вид станции нейтрализации сточных вод (блок дозирования химикатов).



Рисунок 3.20. Вид станции нейтрализации сточных вод. Реакторы нейтрализации



Рисунок 3.21. Вид станции нейтрализации сточных вод (фильтр-прессы).

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).

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.

Совместно с ФГУП ВИАМ разработана технологическая инструкция ТР 1.2.2504-2015 «Процесс кадмирования деталей из углеродистой стали средней прочности» [57] 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».

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования// Журнал «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// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2015. №3. С. 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.
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.
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// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2017. №4. С. 10-15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вайнер Я.В. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. М.: Машгиз, 1962. - 468 с.
2. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.
3. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. М. Металлургия 1985г. 288 с.
4. ГОСТ 9.301-86 ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования.
5. Ямпольский А.М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. М.-Л. Машгиз 1962г. 244 с.
6. Коротин А.И. Технология нанесения гальванических покрытий. Учебное пособие для СПТУ. М. Высшая школа 1984г. 200 с.
7. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М. Машиностроение 1979г. 296 с.
8. ГОСТ 9.303-84 ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору.
9. ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды
10. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия, 1979г. – 352с.
11. Гальванотехника / Справочник под ред. Гинберга А.М. и др. - М.: Металлургия, 1987. 735 с.
12. Агладзе Р. И. Гофман Н. Т. Кудрявцев Н. Т. Прикладная электрохимия. Под редакцией Н. Т. Кудрявцева. 2-е издание. М. Химия. 1975г. 552 с.
13. Максимчук В.П., Максимчук Е.В. Электрохимия. 1977. Т. XIII. Вып. 11. С.

- 1646-1642.
14. Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальванохимических покрытий. — М. Энергоатомиздат, 2002. — 320 с.
 15. Емельяненко Г.А., Байбаров Е.А., Семерюк В.М. ЖПХ. 1962. Vol. 35. P. 2007-2012.
 16. Семерюк В.М., Емельяненко Г.А. Вестник машиностроения. 1962. Т.7. с. 42-43.
 17. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника: Справ. изд. М.: Металлургия, 1987г. 736 с.
 18. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. изд.: «Техніка», 1976г. 254 с.
 19. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М.А. Шлугера. — М.: Машиностроение, 1985: Том 1, — 240 с
 20. Биллигер Ж. Основы гальванотехники. М.-Л. Metallurgizdat, 1941г.—314 с.
 21. Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий. Материалы семинара. М.:, 1970.
 22. Кудрявцев Н.Т., Селиванова Г.А. Изв. вузов, сер. Химия и химическая технология, 1970г., т.13. вып. 7. с. 932-934, Селиванова Г.А., Кудрявцев Н.Т. в кн.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1970г., вып. 67, с. 79-83.
 23. Новаковский М.С., Мушкина М.Г. Журнал неорганической химии, 1962г., т.7, с. 1068-1072.
 24. Кудрявцев Н.Т., Селиванова Г.А. Защита металлов, 1972г., т.8, №5, с. 591-593.
 25. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд. иностранной литературы., 1960г.-580с.
 26. Громик Л.И., Лошкарев М.А. Химическая технология. Харьков: изд. Харьковского Гос. Университета им. А.М. Горького, 1965г., вып. 3, с. 63-69, вып. 4, с. 14-20.
 27. Подлевских Н.П., Ковязина Л.Н., Овчинникова Т.М. ЖПХ, 1974г., т.47 с.

2236-2239.

28. Лернер М.Е., Галушко А.Д. Авт. свид. № 117893, 1958г.
29. Фатх-Алла М.И., Кудрявцев Н.Т., Тютина К.М. Защита металлов, 1965г., т.1, №3, с. 308-313.
30. Напух Э.З., Ложкина Т.В. Защита металлов, 1972г., т.8, №2, с. 216-218.
31. Вахманцева Н. И. Изучение и разработка трилонатно-пирофосфаного электролита кадмирования: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Н. И. Вахманцева; ТПИ; Науч. ред. А. Г. Стромберг. - Томск: Б.и., 1978. - 196 л.
32. Федоров Н.А., Балакаева Т.А. Журнал неорганической химии, 1960г., т.5, №7, с. 1522.
33. Воздвиженский Г.С., Куликова Д.М., Губин Н.В. Защита металлов, 1969г., т.5, №1, с. 85-89, в кн.: Труды КХТИ им. М.С.Кирова, Казань, 1967г., вып. 36, с. 140-144, Защита металлов, 1973г., т.9, №3, с.348-350.
34. Кокорев Н.Р., Рябченков А.В. труды ЦНИИТМАШ, М.:1969г., вып. 84, с.10-14.
35. Шивицкис Ю., Лукинскас А., Вишомирскис Р. Ускоренное электроосаждение кадмия из сульфаминовых электролитов. Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытиями. Сборник трудов.- М.: 1970г., с. 37-41.
36. Пат 3577327 США, кл. 204-50 (С 23 в 5/10)/ Method and compositt in for electroplating cadmium (B). /Joachim Tibor, Beckwith Merton M. (США). – 1с.
37. Abd El Halim A. M., .Sobahi M. I. Effect of bath constituents and some plating variebles on the electrodeposition of cadmium from acidic chloride baths.' //Surface Tech. -1983. - V . 1 9 . -N 1. -P.4.5-57.
38. А.с. 394458 СССР, кл. С 23 в 5/10. Электролит для электролитического кадмирования. /Потоцкая Т.А., Ксенофонтова Т.В. (СССР). -2 с.
39. Перельгин Ю.П., Виноградов С.Н. Электроосаждение кадмия из ацетатного электролита. //Теория и практика злектроосаждения металлов и сплавов: Тезисы докладов к зональной конференции. 29-30 сент. 1988. -

Пенза, 1988. - С . 5 – 6.

- 40.Кравцов В.В., Кондратенко Т.О., Филиппова Е.И., Кортнева С.В., Акелло Г., Сараева О.В. и др. Исследование и разработка электролита кадмирования. //Теория и практика защиты от коррозии металлов ж/б конструкций и оборудования: Тезисы докладов 2-ой межобластной научно-практической конференции. 30 ноября-2 декабря 1988. -Астрахань, 1988. - с . 199 - 201.
- 41.Пат. 2990344 США. Cadmium electroplating and plating bath therefore. /Viannes Peppino N . , Strauss Simon. W. (США). - 2 с.
- 42.Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. изд. М.: Наука, 1972г. 344 с.
- 43.Гудзенко Ю.Д. Зависимость ингибирующего действия добавок от температуры и некоторых других факторов электролиза. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, Днепропетровск,1972, 30 с.
- 44.Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 412 с.
- 45.Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Metallurgia, 1974. 245 с.
- 46.Коррозионное растрескивание металлов / под общ. ред. В.В. Романова. М.: Машгиз, 1960. 186 с.
- 47.Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. /Под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева. -М.: Глобус, 2008.-252с.
- 48.Ефимов И.А. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка, кадмия и меди: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / И.А.Ефимов; ВЗПИ; Науч. ред. Н.Н.Балашова - Москва, 1965. - 154 л.
- 49.Новодороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. Сборник.- М.: Изд-е Московского Дома научно-техн. пропаганды им. Ф Э. Дзержинского, 1968, — 218 с.
- 50.Лошкарев М.А., Севрюгина М.П., ДАН СССР, 108, 111, (1956).

51. Попов С.Я. Докторская диссертация, Новочеркасск, 1963.
52. Громик Д.И. Автореферат канд. диссертации, Днепропетровск, 1968.
53. Шивицкис Ю.П., Вишомирскис Р.М. Тр. АН Лит.ССР, серия Б, I 44. 83 (1966).
54. Лошкарев Ю.М., Снеткова Л.П., Ковтун А.И. Материалы симпозиума «Двойной сдой и адсорбция на твердых электродах», Тарту, 1968, 87.
55. Лошкарев М.А. Сучасний стан теорії дії органічних добавок при електролізі. - Вісник АН УРСР. К., Наукова думка, 1969, 6, с.43-54.
56. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высшая школа, 1984г. 584 с.
57. 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.
58. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2017. №4. С. 10-15.
59. ГОСТ 9.314-90 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования.
60. ОСТ 107.460092.001-86. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Типовые технологические процессы.
61. ГОСТ 9.309-86 ЕСЗКС. Покрyтия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий.
62. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2013. №4. С. 30-32.
63. 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.

64. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Безаммонийный электролит кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2015. №4. С. 20-24.
65. 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.
66. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.
67. ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
68. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2017. №3. С. 37-40.
69. Сборник практических материалов. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности».- М. Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, с. 378-383.
70. Горкер Л.С. Электрохимические ячейки и их применение в практике осаждения гальванических покрытий.// Мир гальваники, 2009, 1 (09) февраль, с. 16-19.
71. Прикладная электрохимия. Учеб. для вузов./ под ред. докт. техн. наук, проф. А.П. Томилова.- 3-е изд., перераб.- М.: Химия, 1984, с. 259.

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОМПАНИЯ "НПП СЭМ.М"

ОКП 24 9990

Группа Л21

"УТВЕРЖДАЮ"
 Генеральный директор
 ООО ПК "НПП "СЭМ.М"
 Архипов Е.А.
 "22" октября 2015 г.



СУЛЬФАТНО-АММОНИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ КАДМИРОВАНИЯ

Технические условия

ТУ 2499-010-18261586-15

Срок введения с 01.11.2015 г.

"СОГЛАСОВАНО"

Начальник НИО
 ФГУП «ВИАМ»
 Антипов В.В.
 " " 2015 г.

Заместитель начальника
 лаборатории №7
 ФГУП «ВИАМ»
 Чесноков Д.В.
 " " 2015 г..

"РАЗРАБОТАНО"

Главный технолог
 ООО ПК "НПП СЭМ.М"
 Смирнов К.Н.
 "22" октября 2015 г.

2015 г.

Подп. и дата

Интв. № дубл

Вз. интв. №

Подп. и дата

Интв. № подл.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ФГУП «ВИАМ»
 Е.Н. Каблов
« » 2015 г.

Срок действия с *1.12.2015*
по *31.12.2025*

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ РЕКОМЕНДАЦИЯ
ТР 1.2.2504–2015
ПРОЦЕСС КАДМИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ УГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ СРЕДНЕЙ ПРОЧНОСТИ

1 Общие указания

1.1 Технологическая рекомендация является руководством по нанесению гальванического кадмиевого покрытия из бесцианидного сульфатно-аммонийного электролита с добавкой ЦКН-04 на детали из углеродистых конструкционных сталей средней прочности (типа 30ХГСА) с временным сопротивлением разрыву до 1275 МПа.

1.2 Электролит бесцианидного сульфатно-аммонийного кадмирования с добавкой ЦКН-04 позволяет получать гладкие компактные кадмиевые покрытия на деталях на подвесках.

1.3 Добавка ЦКН-04С способствует улучшению внешнего вида кадмиевых покрытий в области низких катодных плотностей тока и уменьшает влияние вредных примесей.

1.4 Технологическая инструкция не распространяется на пружины и детали из пружинных сталей.

ТС Форма 186 -ОГТ СТО 07503313.14.015

К
М.П. 13.05.16

УТВЕРЖДАЮ
Главный металлург

А.Н. Шилкин
" 06 " 05 2016.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Типовой

59-I-V

(номер типового техпроцесса)

Кадмирование сульфатноаммонийное

(наименование типового техпроцесса)

тип 6

Согласовано:

Представитель 222 ВП МО РФ

В.С. Комов
" 05 " 11 2016 г.

Метрологическая экспертиза проведена

Согласовано:

Начальник УОТ и ПБ

С.Н. Герещенко
" 5 " 05 2016 г.

Главный метролог

А.В. Ковальский
" 13 " 05 2016 г.

АО <<Корпорация <<Тактическое ракетное вооружение>>

4/8 ТУП - 12508 25.10.16

ТС Форма 45-ОГТ СТО 07503313.14.015

Акт внедрения техпроцесса

Изделие	Типовой техпроцесс	№ цеха	48
№ детали (сб. ед.)		№.№ операций	
Кодовый № детали (сб. ед.)			
Наименование детали (сб. ед.)			
Наименование типового техпроцесса	Кадмирование сульфатноаммонийное	№ типового техпроцесса	59-I-V

Техпроцесс внедрен

Техпроцесс соответствует требованиям КД, внедрён в производственных условиях. КД, инструкции по ОТ, технологическая и контрольная оснастка, указанная в техпроцессе, на рабочем месте имеются. Техпроцесс обеспечивает бездефектное изготовление и безопасность ведения работ.

Должность	И.О.Ф.	Подпись	Дата
Технолог	Кравченко Д.В.		14.03.16
	Начальник техбюро	Лебедева В.И.	14.03.16
	Производственный мастер	Еренкевич Е. И.	
Контрольный мастер	Дружина Н.А.		14.03.16
Начальник цеха	Круглов В.С.		14.03.16
Представитель 222 ВП МОРФ	Комов В.С.		28.12.16

Подпись и дата

Инв. № дубл.

Взамен инв. №

Подпись и дата

Инв. № подл.

8/8 Тун-12508 25.10.16

Перечень предприятий, на которых в настоящее время внедрен процесс сульфатно-аммонийного кадмирования в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с:

1. ЗАО «Техно» Сергиев-Посад;
2. АО «СМЗ» Солнечногорск;
3. АО «КЗТА» Калуга;
4. АО «ММЗ Авангард» Москва;
5. АО «МЗЭМА» Москва;
6. АО «МКБ «Искра», Химки;
7. АО «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение», Королев.