

БЕСЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ КАК ЗАМЕНА ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н. Н. Карпова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

1. Краткая характеристика бесцианистых электролитов кадмирования

Применение металлических (гальванических) покрытий является одним из наиболее распространенных методов защиты изделий от коррозии в машиностроении и приборостроении. Качество металлических покрытий во многом определяет качество изделий, их долговечность, работоспособность и надежность в эксплуатации.

Экологические проблемы, связанные со значительными масштабами применения в стране гальванических кадмиевых покрытий, выдвинули на первый план в гальванотехнике задачу создания нетоксичных бесцианистых электролитов, так как в общем машиностроительном цикле производства гальванические процессы характеризуются особой спецификой, свойственной химическим технологиям. Это, с одной стороны, значительное потребление чистой воды, а с другой – последующее загрязнение отходами производства. Со сточной водой и шламами гальванического производства ежегодно выбрасываются в окружающую среду десятки тонн тяжелых металлов и вредных веществ.

Более безопасным является бесцианистый электролит на основе комплексов кадмия с полиэтиленполиамином.

Состав электролита:

Кадмий серноокислый	CdSO_4	80–100 г/л;
Аммоний серноокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	150–200 г/л;
Полиэтиленполиамид	$\text{H}_2\text{N}[-\text{CH}_2 \times \text{CH}_2\text{NH}-]_n\text{H}_2$	100–150 г/л.

Режим электролиза: температура 20–30 °С, pH = 9,4, $i_k = 0,8 \div 1,0$ А/дм².

Хотя в ряде случаев эти электролиты нашли практическое применение. По ряду технологических показателей они существенно уступили цианистым электролитам. Высокая концентрация комплексообразующих соединений препятствует удалению кадмия из сточных вод и повышает стоимость электролита, что резко сужает области применения электролитов этого типа. Но для разработки более перспективных электролитов необходимо не только отказаться от использования высокотоксичных соединений, но и резко ограничить концентрацию органических комплексообразующих соединений в электролитах.

Была реализована возможность применения в качестве высокоэффективных ингибиторов кристаллизации для процесса кадмирования добавки – полимеров гуанидина.

Состав электролита:

Кадмий серноокислый	CdSO_4	30–40 г/л;
Гидроксид калия	КОН	15–20 г/л;
Гуанидин		72–78 г/л.

Режим электролиза: температура 18–25 °С, pH = 4,5, $i_k = 1 \div 2$ А/дм².

По сравнению с другими электролитами кадмирования данный отличается следующими преимуществами: простотой состава и низкими концентрацией и расходом полимерного соединения; отсутствием высокотоксичных и аммониевых комплексообразующих соединений в электролите; высоким катодным выходом металла по току; широким диапазоном рабочих плотностей тока и высокой скоростью осаждения. Отличительной особенностью электролита является высокая рассеивающая способность, это позволяет использовать его для покрытия деталей сложного профиля, в т. ч. при их кадмировании в барабанах и колоколах, а с другой – низкая кроющая способность, что приводит к неравномерности толщины получаемого покрытия.

Электролит бесцианистого кадмирования с добавкой «Лимеда БК 10» предназначен для покрытия стальных, медных и латунных деталей с целью защиты их от коррозии в морских условиях и средах, содержащих хлориды, а также для придания поверхности специальных свойств.

По своим параметрам электролит максимально приближен к электролитам цианистого кадмирования. Отличается простотой состава и корректирования.

Основными преимуществами электролита кадмирования с добавкой «Лимеда БК 10» являются:

1. Отсутствие комплексообразователей типа «Трилон» и фенол, что значительно упрощает очистку сточных вод.

2. Использование кадмиевых анодов марки КдО ГОСТ 1468-71, а также для предотвращения избытка кадмия в электролите применяются нерастворимые аноды ОРТА (окисно-рутениевые титановые аноды) или специальные свинцовые аноды.

3. Не происходит наводороживания деталей, так как в процессе нанесения покрытия не выделяется водород.

Состав электролита:

Оксид кадмия	CdO	15–30 г/л;
--------------	--------------	------------

Кислота серная H_2SO_4 38–75 г/л;
 Лимеда БК 10 15–30 мл/л.

Электролит позволяет получать кадмиевые покрытия в интервалах плотности катодного тока $0,8\text{--}4\text{ А/дм}^2$ и анодного тока $1\text{--}3\text{ А/дм}^2$ при температуре $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$. Высокие плотности тока (4 А/дм^2) достигаются при применении реверсирования тока (продолжительность прямого тока – 7 с, обратного – 1 с).

2. Экспериментальная часть

На заводе ВНИИЭФ были исследованы свойства бесцианистых электролитов кадмирования, а также изучены свойства получаемых покрытий.

Были исследованы следующие электролиты:

- с добавкой полиэтиленполиамида;
- с добавкой гуанидина;
- с добавкой Лимеда;
- цианистый электролит.

2.1. Подготовка образцов

В качестве образцов были использованы детали, изготовленные из стали и нержавеющей стали. Использовались сложнопрофильные детали, в которых длина отверстий более чем в два раза больше диаметра.

Образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до $0,0001\text{ г}$. Нанесение покрытия протекало в течение 30 мин.

Подготовка образцов проводилась по следующей технологии: обезжиривание электрохимическое, промывка в горячей и холодной воде, травление в HCl , помывка в холодной воде, активация в HCl и H_2SO_4 , промывка в холодной воде, а затем завешивание в ванну кадмирования.

2.2. Исследование электролитов кадмирования

2.2.1. Определение рассеивающей способности (РС) электролитов

Определение РС предназначено для оценки способности электролитов давать на деталях сложного профиля покрытия, равномерность которых по толщине должна соответствовать ГОСТ 9.303-84.

Для экспериментального определения рассеивающей ячейки используется электролизная ячейка Филда, представленная на рисунке [4].

Режим работы: температура $20\text{ }^\circ\text{C}$, плотность тока 1 А/м^2 , время выдержки 30 мин.

После образцы промывались, высушивались и взвешивались. По полученным привесам рассчитывалась рассеивающая способность

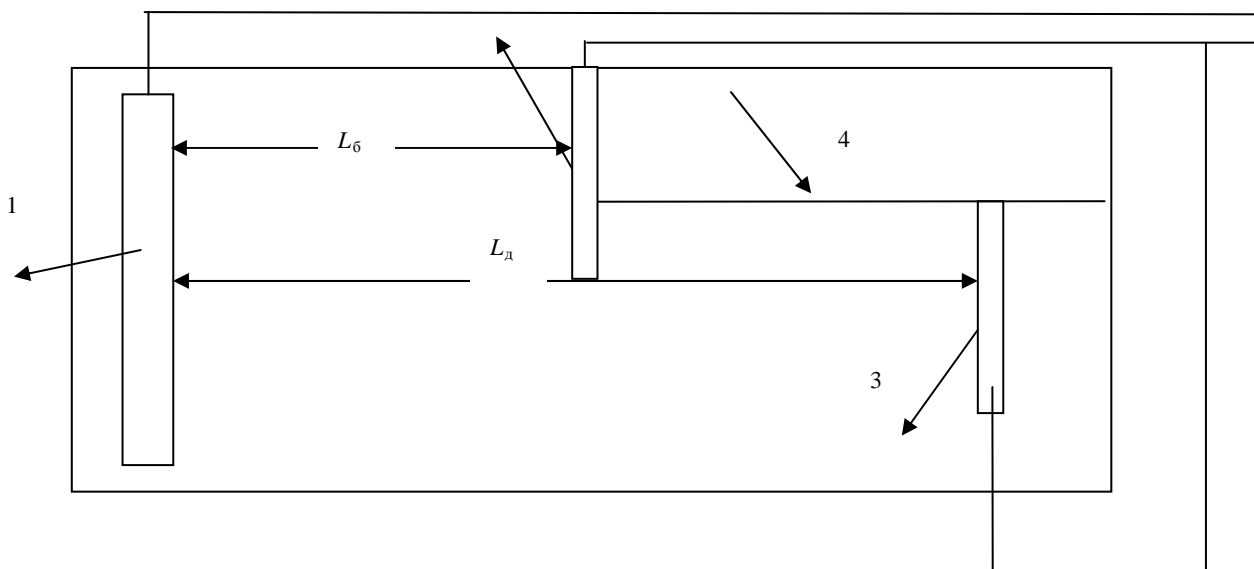
$$PC = \frac{K - M}{K + M - 2} 100\%, \quad (1)$$

$$M = \frac{M_{\text{б}}}{M_{\text{д}}}, \quad (2)$$

$$K = \frac{L_{\text{д}}}{L_{\text{б}}}, \quad (3)$$

где M – вторичное, фактическое распределение металла, выраженное отношением масс металлов, выделившихся на ближнем и дальнем катодах; $M_{\text{б}}$, $M_{\text{д}}$ – привесы на ближнем и дальнем катодах, г; K – первичное распределение, выраженное отношением расстояний от анода до дальнего и ближнего катода, $K = 2 L_{\text{б}}$, $L_{\text{д}}$ – расстояние от анода до ближнего и дальнего катодов, см.

2



Ячейка Филда для определения рассеивающей способности электролита: 1 – анод, 2 – ближний катод, 3 – дальний катод, 4 – изолирующая перегородка

Экспериментальные данные:

Электролит с добавкой полиэтиленполиамида РС = 55 %.

Электролит с добавкой гуанидина РС = 43 %.

Электролит с добавкой Лимеда БК 10 РС = 70 %.

Электролит цианистый РС = 60 %.

2.2.3. Определение кроющей способности (КС) электролита

КС характеризует возможность осаждения покрытия на всей поверхности катода.

Определение кроющей способности производилось визуально.

Хорошие данные получились в цианистом электролите, электролите с добавками Лимеда БК 10 и полиэтиленполиамида.

В электролите с добавкой гуанидина покрытие получилось неравномерное (имеются непокрытые участки).

2.3. Исследование полученных кадмиевых покрытий

2.3.1. Контроль внешнего вида покрытия

Контроль проводился осмотром деталей невооруженным глазом на расстоянии 25 см от контролируемой поверхности при искусственном и естественном освещении.

В результате осмотра были получены следующие результаты:

– покрытие из цианистого электролита равномерное, светло-серого цвета, гладкое, прочно сцепленное с основой детали;

– покрытие из электролита с добавкой Лимеда БК 10 равномерное, светло-серого цвета, более гладкое, прочно сцепленное с основой детали;

– покрытие из электролита с добавкой полиэтиленполиамида равномерное, темно-серого цвета, прочно сцепленное с основой детали, на поверхности виден питтинг;

– покрытие из электролита с добавкой гуанидина неравномерное, темно-серого цвета, шероховатое, непрочно сцепленное с основой детали.

2.3.2. Определение толщины покрытия

После подготовки образцы завешивались в ванну кадмирования.

Режим работы: температура 20 °С, плотность тока 1 А/м², время выдержки 20 мин.

После 20-минутного осаждения покрытия образцы промывались в воде и высушивались. Затем взвешивались с целью определения привеса покрытия.

Привес детали соответствовал количеству осажденного кадмия.

Толщина покрытия рассчитывалась по формуле

$$\delta = \frac{p10000}{dS}, \quad (4)$$

где δ – толщина покрытия, мкм; p – привес детали, г; S – покрываемая поверхность, см²; d – плотность кадмия, г/см³, $d = 8,65$ г/см³.

Экспериментальные данные:

Электролит с добавкой полиэтиленполиамида $\delta = 10,5$ мкм.

Электролит с добавкой гуанидина $\delta = 9$ мкм.

Электролит с добавкой Лимеда БК 10 $\delta = 13,5$ мкм.

Электролит цианистый $\delta = 12$ мкм.

2.3.3. Определение пористости покрытия

При проведении эксперимента детали погружались в раствор состава: калий железосинеродистый – 3 г/дм³; натрий хлористый – 10 г/дм³. Выдерживались в течение 5 мин при температуре 20 °С. На контролируемой поверхности подсчитывалось количество синих точек, соответствующее числу пор.

В результате эксперимента выяснилось, что самое пористое покрытие получается из электролита с добавкой полиэтиленполиамида.

2.3.4. Определение прочности сцепления покрытия

Прочность сцепления покрытия определялась методом нагрева деталей. Деталь нагревают до 190 °С, выдерживают в течение часа и охлаждают на воздухе.

После контроля внешнего вида образцов вздутия и отслоения наблюдаются только на образцах, полученных из полиэтиленполиамидного электролита.

Результаты исследований сведены в таблицу.

Свойства электролитов и качество получаемых покрытий

Электролит	Токсичность	РС %, КС	J, А/дм ²	δ , мкм	Прочность сцепления	Внешний вид покрытия
Цианистый	Токсичен	60 удовл.	0,5–2	12	хор.	равномерное, светло-серого цвета, гладкое
С добавкой полиэтиленполиамида	Нетоксичен	55 удовл.	0,8–1,2	10,5	плох.	равномерное, темно-серого цвета, на поверхности виден питтинг
С добавкой	Нетоксичен	43	1–2	9	хор.	неравно-

гуанидина	сичен	неуд.				мерное, темно-серого цвета, шероховатое
-----------	-------	-------	--	--	--	---

Окончание таблицы

Электролит	Токсичность	РС %, КС	J , А/дм ²	δ , мкм	Прочность сцепления	Внешний вид покрытия
С добавкой Лимеда БК10	Нетоксичен	70 удовл.	1,5–3	13,5	хор.	равномерное, светло-серого цвета, более гладкое

Исходя из проведенных исследований, лучшими свойствами и высокими качествами покрытия обладают покрытия, нанесенные из цианистого электро-

лита с добавкой «Лимеда БК 10».

3. Выводы

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– Полноценным заменителем цианистого электролита является бесцианистый электролит с добавкой Лимеда БК 10.

– Выбранный электролит обладает свойствами цианистого электролита: стабильность в работе, высокие РС и КС, но одновременно обладает несомненными преимуществами: нетоксичен, безвреден.

– Покрытие, получаемое из электролита с добавкой Лимеда БК 10, получается мелкозернистое, прочно сцепленное с основой.