

Е.А. Архипов^{1,2}, Н.С. Григорян¹, Д.А. Шувалов^{1,2},
Д.А. Жирухин^{1,2}, К.Н.Смирнов^{1,2}, Т.А. Ваграмян¹
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва,
²ООО ПК «НПП СЭМ.М», Москва

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДОБАВОК ДЛЯ ПРОЦЕССА КАДМИРОВАНИЯ В БЕСЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Введение

Основным видом покрытий, применяемым для защиты от коррозии стальных деталей, эксплуатируемых во всеклиматических условиях, является кадмиевое покрытие. Это обусловлено сочетанием таких уникальных свойств кадмиевых покрытий, как высокая пластичность, способность к пайке после длительного хранения, хорошая защитная способность в сочетании с высокой (по сравнению с цинковыми покрытиями) коррозионной устойчивостью, особенно во влажном морском климате.

Наряду с цианидными электролитами, применение которых в современном производстве сильно ограничено в связи с наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ), на практике применяют кислые электролиты кадмирования. Наиболее широкое распространение получили хлористо-аммонийный, сульфатно-аммонийный и сульфатный электролиты. На современных гальванических производствах хлористо-аммонийный электролит, который характеризуется низким наводороживанием покрываемых в нем изделий, используют, как правило, для кадмирования высокопрочных и пружинных сталей, а сульфатно-аммонийный или сульфатный электролиты - для кадмирования углеродистых сталей.

Вышеназванные электролиты содержат в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, присутствие которых позволяет получать покрытия удовлетворительного качества. Однако применение известных ПАВ сопряжено с некоторыми особенностями. Так, например, мездровый клей, входящий в состав хлористо-аммонийного электролита, характеризуется плохой растворимостью, сложностью введения в электролит и коротким сроком службы из-за биоразложения, приводящего к выходу электролита из строя. В состав сульфатно-аммонийного электролита входят диспергатор НФ, имеющий

нестабильное качество, и смачиватели ОП-7 или ОС-20, обладающие склонностью к коагулированию при высоком содержании раствора и являющиеся биологически жесткими веществами. Наряду с перечисленными недостатками аммонийные электролиты кадмирования характеризуются узким диапазоном рабочих плотностей тока (0,8-1,2 А/дм²).

Сульфатный электролит кадмирования позволяет осаждать качественные кадмиевые покрытия в более широком диапазоне рабочих плотностей тока, однако в его состав входит импортная добавка «Лимеда БК-10А», актуальность замены которой обострилась в условиях санкционной политики в отношении РФ [1].

В рамках данной работы объектами сравнения были выбраны электролиты с составом по ГОСТ 9.305-84 и проанализированы их характеристики в присутствии предлагаемых добавок.

Экспериментальные данные

В РХТУ им. Менделеева на протяжении долгого времени ведутся работы, направленные на улучшение технологических характеристик электролитов кадмирования [2-5]. Результаты исследований показывают, что улучшить такие параметры электролита как РС, КС и расширить интервал катодных плотностей тока возможно с помощью применения новых более эффективных ПАВ, не изменяя при этом минеральный состав электролита.

В результате проведенных совместно с фирмой НПП «СЭМ.М» лабораторных исследований и промышленных испытаний были разработаны универсальные добавки ЦКН-05 и ЦКН-05С, которые могут успешно применяться во всех вышеназванных типах электролитов. Добавки представляют собой композиции органических соединений, содержащие современные биологически мягкие катионогенные (ЦКН-05) и неионогенные (ЦКН-05С) ПАВ.

Так, введение добавки ЦКН-05 в количестве 10-15 мл/л в сульфатно-аммонийный электролит значительно увеличивает интервал плотностей тока, при котором осаждаются качественные кадмиевые покрытия: 0,8-1,2 А/дм² (электролит по ГОСТ 9.305-84) и 0,05-5,0 А/дм² (разработанный электролит). Также кардинально улучшается кроющая способность электролита: 35 и 3 секунды соответственно. Дополнительное введение добавки ЦКН-05С (10 мл/л) улучшает качество покрытия при низких плотностях тока.

При введении добавки ЦКН-05С (15-20 мл/л) в хлористо-аммонийный электролит диапазон рабочих плотностей тока также расширяется - до 0,05-3,0 А/дм² (0,8-1,2 А/дм² в электролите по ГОСТ). Кроющая способность улучшается – 3 с (11 с в электролите по

ГОСТ). Введение же добавки ЦКН-05 ухудшает качество кадмиевого покрытия. Можно предположить, что это связано с аддитивным ингибирующим действием добавок.

В сульфатном электролите при использовании добавки ЦКН-05С (15 мл/л) покрытия осаждаются светлыми и компактными в интервале $0,05 - 6,0 \text{ А/дм}^2$, а при ее сочетании с добавкой ЦКН-05 (5 мл/л) диапазон плотностей тока расширяется, а покрытия становятся полублестящими, начиная с $3,0 \text{ А/дм}^2$. Эксперименты в ячейке Хулла при токовой нагрузке 3А показали, что максимальное допустимое значение плотности тока в этом случае составляет 20 А/дм^2 . Также стоит отметить, что добавка Лимеда при плотности тока выше 5 А/дм^2 позволяет получать зеркально блестящие кадмиевые покрытия. Что касается кроющей способности, то она соизмерима: 9 с в стандартном электролите и 5 с – в электролите с добавками ЦКН.

Выводы

Разработанные универсальные добавки ЦКН-05 и ЦКН-05С позволяют осаждать качественные кадмиевые покрытия из хлористо-аммонийного, сульфатно-аммонийного и сульфатного электролитов кадмирования.

Применение добавок ЦКН позволяет увеличить срок службы хлористо-аммонийного электролита, исключить применение биологически жестких компонентов (ОП-7, ОП-10, ОС-20 и пр.), существенно улучшить кроющую способность электролитов и расширить рабочий диапазон катодных плотностей тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архипов Е.А., Григорян Н.С., Шувалов Д.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Универсальная добавка для кислых электролитов кадмирования // Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2018. № 4. С. 21-30.

2. 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. – М., 2016. № 12 (48). С. 93-102.

3. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования // Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2013. № 4. С. 30-32.

4. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Новый электролит кадмирования с добавкой модифицированного

диспергатора НФ // Мир гальваники. - Санкт-Петербург, 2015. №2 (30). С. 21-24.

5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Безаммонийный электролит кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015. № 4. С. 20-24.

УДК 621.359:669.018.8

Р.Ф. Шеханов, доц., канд.техн.наук,
С.Н. Гридчин, доц., канд.хим.наук,
А.В. Балмасов, проф., д-р.техн.наук
ИГХТУ, г. Иваново

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНКА С КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлов и сплавов является использование соединений, образующих растворимые комплексы с ионами осаждаемых металлов. Одним из наиболее эффективных лигандов является таурин (2-аминоэтансульфоновая кислота) [1,2].

Ранее в нашей лаборатории были исследованы протолитические равновесия в водных растворах этого соединения и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций [3].

В настоящей работе исследованы реакции образования комплексов указанной аминокислоты с ионами цинка, никеля(II) и кобальта(II). Определены константы устойчивости соответствующих комплексов при 25°C и значениях ионной силы 0.5; 1.0; 1.5 (KNO₃). Рассчитаны величины термодинамических констант устойчивости. Изучены процессы электроосаждения цинка, кобальта, никеля и их сплавов на сталь 08КП из электролитов с добавкой таурина и физико-химические свойства осаждаемых покрытий. Рассмотрено влияние соотношения компонентов электролита на химический состав и