

УДК 621.357.7

Аверина Ю. М., Нырков Н. П., Шувалов Д. А., Моисеева Н.А., Капустин Ю.И.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ КАДМИРОВАНИЕ

Аверина Юлия Михайловна, кан. тех. наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, председатель Совета молодых учёных, e-mail: averinajm@mail.ru,

Нырков Николай Павлович, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,

Шувалов Дмитрий Александрович, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,

Моисеева Надежда Анатольевна, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,

Капустин Юрий Иванович, д. п. н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. д. 9

Покрывание кадмием востребовано во многих отраслях промышленности. Кадмиевое покрытие является анодным и защищает сталь от коррозии в атмосфере и морской воде электрохимически; в пресной воде — механически. Как правило, процесс кадмирования осуществляется электрохимическим путем. Для реализации электрохимического кадмирования применяются электролиты различной природы и составов. В данной работе представлено описание двух групп электролитов кадмирования (цианистых и кислых) и проведено их сравнение. Рассмотрены преимущества и недостатки цианистых и кислых электролитов.

Ключевые слова: цианистые электролиты, кислые электролиты, кадмиевое покрытие, электроосаждение, электролитическое кадмирование

ELECTROLYTIC CADMIUM PLATING

Averina Yu. M., Nyrkov N. P., Shuvalov D. A., Moiseeva N. A., Kapustin Yu.I.

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology

Cadmium coating is applicable to any area of industry. It is anode and electrochemically protects steel against corrosion in the atmosphere and in sea water; mechanically - in fresh water. In general process of cadmium plating is carried out electrochemically. Electrolytes of different nature and composition are used to implement this process. In this work two groups of cadmium electrolytes (cyanide and acidic) were described and compared. The advantages and disadvantages of the electrolytes were considered.

Keywords: cyanide electrolytes, acid electrolytes, cadmium coating, electrodeposition, electrolytic cadmium

Введение

Процесс нанесения тонкого слоя кадмия на поверхность металлических изделий в растворе электролита называется гальваническим кадмированием. Кадмиевые покрытия, как и цинковые, электрохимически защищают железо от коррозии, в связи с тем, что химические свойства кадмия аналогичны свойствам цинка. В промышленной атмосфере и в помещениях с умеренной влажностью скорость коррозии кадмиевых покрытий выше, чем у цинковых. Однако в морской атмосфере, содержащей хлориды, кадмиевые покрытия значительно лучше защищают изделия от коррозии, чем цинковые покрытия. Связано это с тем, что электрохимический потенциал кадмия, в средах содержащих хлорид-ионы, резко снижается и становится намного меньше потенциала железа.

Толщина слоя покрытия зависит от предназначения покрываемого кадмием изделия. Обычно толщина покрытия на деталях, соприкасающихся с морской водой колеблется от 5 до 30 мкм. В особенно жестких условиях ее доводят до 50 мкм. После нанесения покрытия, изделие, как правило, подвергается процессу хроматирования.

Покрытия, полученные с помощью электролитического кадмирования, имеют хорошее адгезионное сцепление с основным металлом, поэтому хорошо поддаются штамповке и развальцовке.

Кадмирование не осуществляется погружением в расплавленный металл, вследствие летучести ядовитых паров кадмия. Кадмирование не применяется для защиты изделий, которые находятся в атмосферах,

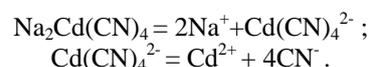
содержащих органические масла и серосодержащие вещества. Также высокая стоимость кадмия ограничивает его применение в промышленности.

Электролитическое кадмирование осуществляется в специальных электролитах, каждый из которых подбирается с учетом поставленной задачи. Широкое распространение получили две группы электролитов: цианистые и кислые (сульфатные, хлористые, перхлоратные).

Цианистые электролиты

Впервые электролитическое кадмирование из цианистых электролитов появилось более 50 лет назад. Цианистые электролиты позволяют получать гладкие плотные мелкозернистые осадки и применяются для нанесения покрытий на сложнопрофилированные изделия, вследствие очень высоких показателей рассеивающей способности. Цианистое кадмирование осуществляется при плотности тока 1-2 А/дм² с выходом металла по току 90-95% [1].

Основными компонентами цианистых электролитов являются цианистая соль кадмия, щелочь и некоторое количество цианистых солей, т.е. свободных цианидов. Кадмий в электролитах содержится в виде комплексной соли NaCd(CN)₃ или Na₂Cd(CN)₄. Двухвалентные ионы кадмия образуются в результате диссоциации комплексного аниона:



Вследствие низкой константы нестойкости аниона Cd(CN)₄²⁻ цианистые электролиты обладают высокой

катодной поляризацией [2].

Оптимальное содержание кадмия в цианистых электролитах обычно 30-50 г/л. Важную роль в электролитах играет свободный цианид, который повышает электропроводность электролита и обеспечивает нормальное растворение анодов. Также содержание свободного цианида в электролите определяет качество покрытия. Однако слишком большой избыток цианидов влечет за собой падение выхода по току и более интенсивное наводороживание металла. Оптимальным соотношением содержания кадмия и свободных цианидов является 1:1,4.

Щелочь увеличивает устойчивость комплексной соли кадмия. Концентрация щелочи обычно определяется вводимой в электролит окисью кадмия. Введение окиси кадмия в электролит приводит к повышению электропроводности, что особенно значимо при покрытии изделий в барабанных ваннах. Оптимальной концентрацией принято считать 25-35 г/л. Однако стоит учитывать, что в ходе химической реакции в растворе электролита может образовываться определенное количество щелочи [3].

Для получения гладких или блестящих покрытий в электролит добавляются поверхностно-активные вещества. В электролиты кадмирования вводят блескообразователи как на органической, так и неорганической основе, с целью получения блестящего мелкозернистого покрытия. Наибольшего внимания заслуживают органические блескообразователи — продукты конденсации высокомолекулярных азотсодержащих соединений. Другие запатентованные блескообразователи дают эффект только в разбавленных по кадмию электролитах. При увеличении плотности тока становится труднее получать гладкие, блестящие покрытия — как правило, образуются грубые губчатые покрытия с низкой адгезией. Во избежание этого необходимо ввести в электролит небольшие количества неорганических солей.

Табл.1. Составы цианистых электролитов кадмирования и их режимы работы

Название компонентов и условия работы	Содержание в г/л		
	№1	№2	№3
Цианистый кадмий $Cd(CN)_2$	-	50	-
Окись кадмия CdO	-	-	45
Сернокислый кадмий $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$	80	-	-
Цианистый натрий $NaCN$	120	80	120
Едкий натр $NaOH$	30	30	-
Сернокислый натрий $NaSO_4 \cdot 10H_2O$	-	50	50
Сернокислый никель $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	1,5	1,5	1,5
Температура в °С	25-30	25-30	25-30
Плотность тока в $A/дм^2$	1,5	1,5	1,5
Выход по току в %	90-95	90-95	90-95

Цианистые электролиты кадмирования отличаются высокой ядовитостью, что ограничивает их применение.

Кислые электролиты

Широкое распространение в промышленности получили бесцианистые кислые электролиты в силу своей простоты и безопасности при эксплуатации. Кислые электролиты имеют невысокую рассеивающую способность и не всегда пригодны для покрытия рельефных деталей. Процесс электроосаждения кадмия сопряжен с побочной электрохимической реакцией - выделением водорода, что приводит к наводороживанию и охрупчиванию, в особенности стальных деталей. Особо сильно наводороживание проявляет себя в кислых электролитах. Основным недостатком использования кислых электролитов является защелачивание раствора в прикатодной зоне, и как результат, образование рыхлых, губчатых и шероховатых покрытий. Для поддержания кислотности на определенном уровне в электролит вводят сернокислые алюминий, аммоний или магний, борную кислоту.

Для получения мелкозернистых гладких осадков кадмия в электролиты рекомендуется вводить органические ПАВ, способствующие повышению катодной поляризации. Большое влияние на структуру осадков кадмия оказывают добавки к сернокислому раствору поверхностно-активных (неионогенных) веществ из группы полиэтиленгликолевых производных высокомолекулярных жирных спиртов. Они отличаются высокой поверхностной активностью, химической устойчивостью и способностью биологически разлагаться в сточных водах [4].

Издавна в электролиты для кадмирования и цинкования вводят поверхностно-активные вещества в виде коллоидов. Долгое время выбор такого рода добавок делался чисто эмпирическим путем; в настоящее время в результате исследований стало возможным теоретически обосновать механизм их действия.

Принципиально различают два рода механизмов воздействия поверхностно активных соединений на кинетику осаждения и растворения металлов. Первый механизм — это блокирование поверхности катода присутствующими в электролите органическими соединениями. При этом на всей поверхности или отдельных участках ее прекращается выделение или растворение металла до тех пор, пока поверхность не освободится от адсорбированных на ней соединений. Второй механизм действия адсорбированного вещества состоит в большем или меньшем замедлении одного из элементарных актов процесса выделения металла — разряда его ионов.

Влияние поверхностно-активных веществ в значительной степени зависит от природы аниона, с которым связан осаждающийся на катоде металл. Совместное присутствие нескольких поверхностно-активных веществ оказывает иногда более сильное действие на катодную поляризацию и структуру кадмиевого покрытия, чем индивидуальные коллоидные добавки, что объясняется образованием более плотных адсорбционных слоев на границе раздела металл-раствор.

Основными компонентами кислых электролитов являются соли кадмия, дополнительные неорганические соли и добавки ПАВ [5].

В сернокислом электролите концентрация сульфата кадмия составляет 50-100 г/л. Для увеличения электропроводности и катодной поляризации, а также для подкисления раствора электролита дополнительно вводят соли, например, сульфат аммония или сульфат натрия [6].

Одними из самых распространенных коллоидных веществ, повышающих катодную поляризацию, являются клей, желатин, декстрин, пептон, диспергатор НФ и другие. Концентрации ПАВ в электролитах определяются экспериментальным путем и зачастую составляют не более 20 г/л.

Табл.2. Составы кислых электролитов кадмирования и их режимы работы

Название компонентов и условия работы	Содержание г/л		
	№1	№2	№3
Сернокислый кадмий $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$	60-65	100	350-380
Сернокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30-35	-	-
Желатин или клей	0,5-0,7	5	1
Борная кислота H_3BO_3	-	20	10-20
Хлористый натрий NaCl	-	30	-
Величина pH	3,5-5,5	2,5-4,5	3,0-4,0
Температура в °С	18-20	20-25	40
Плотность тока в А/дм ²	0,5-1	1,0-2,0	30-150
Выход по току в %	97-98	97-98	96-100

Заключение

1. Описаны назначение и области применения кадмиевых покрытий, полученных электролитическим путем.
2. Рассмотрены самые распространенные составы электролитов кадмирования и их режимы работы.
3. Установлено, что осаждение качественного покрытия из кислых электролитов кадмирования в отсутствие ПАВ невозможно. Приведены примеры самых распространенных коллоидных веществ для кислых электролитов кадмирования.

Литература

1. Технология нанесения гальванических покрытий: Учебн. пособие для сред. проф.-техн. училищ.- М.: Высш. шк. 1984.-2000.. Коротин. А.И.
2. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979г. Кудрявцев Н.Т.
3. Защита металлов от коррозии. Москва 1984г. Бахвалов Г.Т.
4. Электролитическое кадмирование РЖ 19Л Технология неорганических веществ и материалов 20006 №2
5. Восстановление деталей машин. Справочник. 1989г. Молодык Н.В., Зенкин А.С.
6. Безаммонийный электролит кадмирования. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23.№4. С. 20-24