

СТАТЬИ

УДК 544.653:537.311.6

КАЧЕСТВО КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С СЕРО- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**Высоцкая Н.А., Кабылбекова Б.Н., Айкозова Л.Д., Бекжигитова К.А.***Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова,
Шымкент, e-mail: balzhan.kbn@bk.ru*

Одним из основных направлений современной гальванотехники является процесс получения высококачественных покрытий металлами, в частности кадмиевым покрытием, эффективно противостоящим процессу коррозии в особо агрессивных средах. Кадмиевые покрытия в настоящее время находят широкое применение благодаря своей уникальности: высокое перенапряжение разряда ионов водорода на кадмии и большая чувствительность процесса электрокристаллизации кадмия к составу электролита позволяют использовать восстановление ионов кадмия на катоде в качестве модельного объекта исследования по влиянию ПАВ (поверхностно-активные вещества). Следствием тормозящего действия ПАВ является повышение катодного перенапряжения, вплоть до появления предельного тока и, как следствие – уменьшение размера зерна покрытия, увеличение его плотности. При восстановлении ПАВ и интенсивном выделении водорода в катодное покрытие кадмия могут включаться неметаллические примеси, такие как углерод, сера, фосфор, которые способствуют нарушению нормальной кристаллизации кадмия, изменяя кристаллическую структуру получаемого кадмиевого покрытия, сглаживая и выравнивая покрытия, способствуя появлению блеска. Доступные и дешевые простые серноокислые электролиты кадмирования с серо- и фосфорсодержащими ПАВ позволяют получать покрытия кадмия с высокими защитными свойствами, с высоким выходом по току кадмия.

Ключевые слова: ПАВ, кадмиевые покрытия, коррозия, электролиты кадмирования**QUALITY OF CADMIUM COATINGS OBTAINED FROM ELECTROLYTES WITH SULFUR-AND PHOSPHORUS-CONTAINING SURFACTANTS****Vysotskaya N.A., Kabylbekova B.N., Aykozova L.D., Bekzhigitova K.A.***South Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, e-mail: balzhan.kbn@bk.ru*

One of the main directions of modern electroplating is the process of obtaining high-quality coatings with metals, in particular cadmium coating, which effectively resists the process of corrosion in particularly aggressive environments. Cadmium coatings are now widely used because of their uniqueness: high overvoltage of hydrogen ions discharge on cadmium and high sensitivity of cadmium electrocrystallization process to the electrolyte composition, allow to use the reduction of cadmium ions at the cathode as a model object of research on the influence of surfactants. The consequence of the inhibitory effect of surfactants is an increase in cathodic overvoltage, up to the appearance of the limiting current, and as a consequence-a decrease in the grain size of the coating, an increase in its density. When reducing surfactants and intensive hydrogen release in the cathode coating of cadmium may include non-metallic impurities such as carbon, sulfur, phosphorus, which contribute to the disruption of the normal crystallization of cadmium, changing the crystal structure of the resulting cadmium coating, to smoothing and leveling the coating, contributes to the appearance of Shine. Affordable and cheap simple cadmium sulfuric acid electrolytes with sulfur-and phosphorus-containing surfactants allow to obtain cadmium coatings with high protective properties, with a high current efficiency of cadmium.

Keywords: surfactants, cadmium coatings, corrosion, cadmium-plating electrolytes

За последние десятилетия [1–3] большое внимание уделяется кадмиевым гальваническим покрытиям, используемым для защиты ответственных деталей в авиационной и ракетотехнике, для защиты корпусов морских судов в условиях тропического климата, металлических стоек во влажной атмосфере шахт.

Физико-химические и механические свойства электролитических кадмиевых покрытий во многом зависят от выбора состава электролита, режима процесса электроосаждения, а также от состава и природы ПАВ, вводимых в электролиты [4–6].

Восстановление кадмия из простых кислых электролитов происходит в области положительных зарядов поверхности

электрода преимущественно с диффузионным контролем и незначительным перенапряжением разряда ионов кадмия [7–9]. По этой причине электроосажденное кадмиевое покрытие, полученное даже при низких плотностях тока, представляет собой крупнокристаллическую грубую структуру, пористую, с плохой адгезией к основе.

Присутствие в составе электролита кадмирования некоторых ПАВ [10–12] повышает его кроющую способность, способствуя при этом значительному измельчению и уплотнению покрытия, равномерности его распределения по поверхности защищаемого металлического изделия, придавая декоративный вид.

Цель исследования: подбор ПАВ в состав кислого электролита для получения качественных кадмиевых покрытий и сравнение влияния различных по составу ПАВ на качество получаемых кадмиевых покрытий, способных противостоять коррозионному воздействию агрессивной среды.

Материалы и методы исследования

Электролиты для исследования были выбраны и составлены из следующих компонентов марки «хч», моль/л: сульфат кадмия – 0,25, сульфат аммония – 0,25, сульфат алюминия – 0,05, аноды кадмиевые марки КД1, катоды для нанесения кадмиевых покрытий – стальные [13].

Режим процесса кадмирования: плотность тока в пределах от 1,0 до 3,0 А/дм², температура 25 °С, концентрация ПАВ 0,1 – 0,5 г/л.

Толщину и пористость кадмиевых покрытий определяли капельным методом с использованием растворов йодистого калия и раствора красной кровяной соли в смеси с хлористым натрием.

В качестве ПАВ исследовали добавки: дисульфиды натриевых фенолятов (аддукты диалкилфосфитов с тиомочевинной), представляющие собой молекулярные соединения со слабой растворимостью в воде, и тиомочевинные производные диалкилфосфористых кислот, хорошо растворимые в воде и способные диссоциировать на ионы.

Полную картину качества полученных кадмиевых покрытий (внешний вид, структура, состав покрытия) получали на растровом электронном микроскопе марки ISM-6₄₉₀ LV с системами энергодисперсионного микроанализа INSAEnergi и структурного анализа HKL-Basic с полезным увеличением 300 000. Полученные показатели кадмиевых покрытий сравнивались.

Результаты эксперимента приведены в таблицах и на рисунках.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 приведены показатели качества кадмиевых покрытий, полученных из электролита без ПАВ.

Таблица 1

Показатели качества покрытий кадмия и ВТ из электролита без ПАВ

I _к , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид покрытия кадмия	Толщина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					Примеси, %	% Cd
1,0	78,9	Серый, крупнокристаллический	14,24	Слабо пористый	Si, C, O, Fe, Al Общее: 11,60	88,40
2,0	87,5	Серый, крупнокристаллический	17,44	Слабо пористый	C, O, Al, Fe, Si Общее: 10,36	89,64
3,0	73,2	Серый, крупнокристаллический	13,72	Слабо пористый	Si, C, O, Al, Fe Общее: 9,29	90,71

Элемент	Весовой %
C	7,31
O	1,83
Fe	0,15
Si	0,22
Al	0,13
Cd	89,64

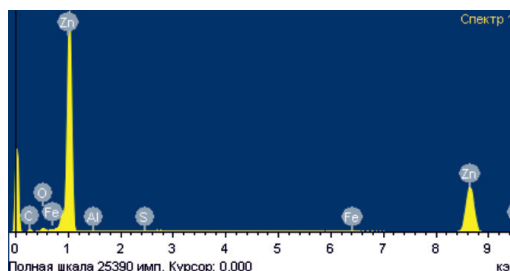
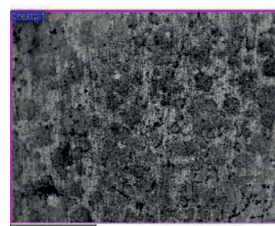


Рис. 1. Элементный состав и внешний вид кадмиевого покрытия в электролите без поверхностно-активного вещества при плотности тока 2 А/дм²

Элементный состав показывает вкрапление в кадмиевое покрытие некоторых компонентов в незначительных количествах. Основного компонента кадмия в покрытии около 90%. Картинка внешнего вида позволяет сделать заключение о его крупнокристаллической структуре, просматриваются поры, покрытие имеет серый оттенок.

Из приведенных данных табл. 1 видно, что и при других значениях плотности тока покрытия кадмия серые, пористые, крупнокристаллические. Выход по току кадмия невысокий.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены показатели элементного состава и внешний вид кадмиевых покрытий, полученных из электролита с ПАВ.

Исследовано ПАВ – дисульфид натриевого фенолята в количестве 0,5 г/л в электролите. Элементный состав кадмиевого покрытия показывает вкрапление в кадмиевое покрытие таких компонентов, как сера, фосфор. Основного компонента кадмия более 90%.

Покрытие кадмия значительно светлее. Можно сделать заключение о его мелкокристаллической структуре, не просматриваются поры, в интервале всех исследованных значений плотности тока выход по току высокий (95–98%).

В табл. 3 приведены показатели элементного состава и внешний вид кадмиевого покрытия, полученного из электролита с ПАВ (тиомочевинного производного диалкилфосфоритных кислот) при плотностях тока 1–3 А/дм².

Таблица 2

Показатели качества покрытий кадмия и ВТ в электролите с ПАВ (дисульфид натриевого фенолята)

I _к , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид покрытия кадмия	Толщина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					% примеси	% Cd
1	95,6	Светло-серый, мелкокристаллический	19,44	Беспористый	C, O, Al, S, Na, Si, Fe, P Общее: 10,16	89,94
2	98,0	Светло-серый, мелкокристаллический	22,18	Беспористый	C, O, Al, S, Na, Si, Fe, P Общее: 9,06	90,94
3	95,2	Светло-серый, мелкокристаллический	18,02	Слабо пористый	C, O, Al, S, Na, Si, Fe, P Общее: 11,24	88,76

Элемент	Весовой %
C	2,93
O	1,71
Al	0,18
Si	0,10
S	1,08
P	0,48
Na	1,0
Fe	0,09
Cd	92,73

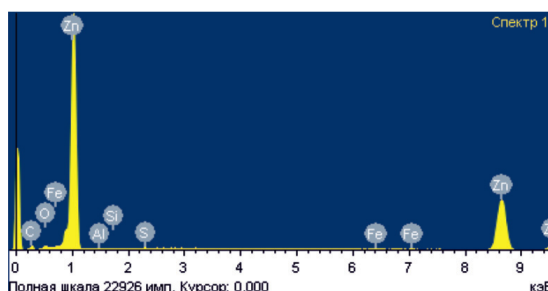
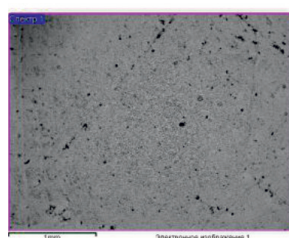


Рис. 2. Элементный состав и внешний вид кадмиевого покрытия в электролите с ПАВ при плотности тока 2 А/дм²

Таблица 3

Показатели качества покрытий кадмия и ВТ из электролита с ПАВ (тиомочевинное производное диалкилфосфористых кислот)

I _к , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид покрытия кадмия	Толщина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					% примеси	% Cd
1	97,0	Светлый	19,68	Беспористый	C, O, Al, S, Na, Si, Fe, P Общее: 10,16	83,63
2	98,6	Светлый	21,36	Беспористый	C, O, Al, S, Na, Si, Fe, P Общее: 10,16	93,6
3	97,2	Светлый	19,24	Беспористый	C, O, Al, S, Na, Si, Fe, P Общее: 10,16	89,30

Элемент	Весовой %
C	2,78
O	1,73
Al	0,32
S	1,43
Na	0,26
Fe	0,54
P	1,7
Cd	93,6

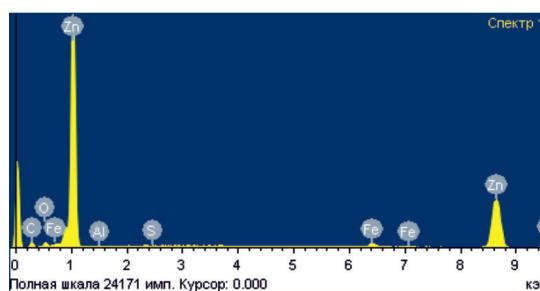
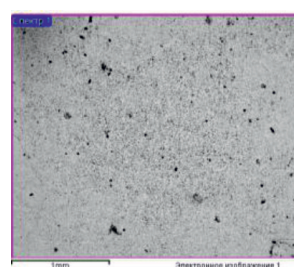


Рис. 3. Элементный состав и внешний вид кадмиевого покрытия в электролите с ПАВ при плотности тока 2 А/дм²

Анализ показателей качества кадмиевых покрытий (табл. 3) показывает значительное улучшение качества кадмиевых покрытий, полученных с ПАВ. Покрытия значительно светлее, беспористые во всем интервале исследованных плотностей тока.

На рис. 3 приведены показатели элементного состава и внешний вид кадмиевых покрытий, полученных из электролита с ПАВ (тиомочевинное производное диалкилфосфористых кислот).

Покрытие светлое, беспористое, с высоким содержанием кадмия в покрытии.

Сравнивая и обобщая результаты исследований влияния ПАВ на качество кадмиевых покрытий, можно предположить, что исследуемые добавки, адсорбируясь на поверхности катода, создают энергетический барьер для разряда ионов кадмия [10].

Следствием тормозящего действия ПАВ является повышение катодного перенапряжения, вплоть до появления предельного тока (эффект Лошкарева), и, как следствие – уменьшение размера зерна покрытия, увеличение его плотности. При восстановлении ПАВ и интенсивном выделении водорода в катодное покрытие кадмия могут включаться неметаллические примеси, такие как углерод, сера, фосфор, которые способствуют нарушению нормальной кристаллизации кадмия. Покрытие кадмия при этом становится мелкозернистым, плотным, беспористым. Дополнительный атом серы в составе ПАВ еще более увеличивает их адсорбционную активность.

Растворяясь в воде, поверхностно-активные вещества диссоциируют с образованием ионов, активность одного из них (катиона) обусловлена наличием в его составе атома сульфидной серы. Известно, что сульфидная сера имеет сродство к металлу и способна взаимодействовать с атомами металла с образованием адсорбционного слоя. Особо активной областью адсорбции является область отрицательного заряда поверхности.

Выводы

1. Получены гальванопокрытия кадмия из кислых электролитов кадмирования без поверхностно-активных веществ.

2. Показана микроструктура и состав кадмиевых покрытий, показатели толщины покрытия и выход по току кадмия.

3. Приведены показатели качества кадмиевых покрытий, полученных из кислых электролитов с поверхностно-активными веществами.

4. Показано большое различие в показателях качества кадмиевых покрытий, полученных в кислых электролитах без поверхностно-активных веществ и с ними.

5. Высказаны предположения по эффективности использования исследованных поверхностно-активных веществ в электролитах кадмирования.

6. Показана высокая адсорбционная способность поверхностно-активного вещества за счет сульфидной серы в его составе.

Список литературы

1. Высоцкая Н.А., Джолдасова Ш.А., Сырманова К.К. Влияние различных факторов на внутренние напряжения осадков кадмия, меди и цинка // Наука и образование Южного Казахстана. 2008. № 3 (68). С. 62–65.

2. Вольнский В.В., Тюгаев В.Н., Гришин С.В., Ключев В.В., Чипига И.В. Способ нанесения кадмиевого покрытия на металлические детали в электролите кадмирования. Патент РФ № 2489526; опубл. 10.08.2013.

3. Кравченко Д.В. Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммиачного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04С: дис. ... канд. тех. наук. 2018. 115 с.

4. Никифорова А.А., Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Применение сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавками ЦКН-04 для авиационной промышленности // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 53–60.

5. Архипов Е.А., Григорян Н.С., Шувалов Д.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Универсальная добавка для кислых электролитов кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. № 4. С. 21–30.

6. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Михеева М.А. Кинетика электроосаждения кадмия из перлоратных водно-бутиролактоновых электролитов // Физикохимия поверхности и защита материала. 2011. Т. 47. № 1. С. 60–64.

7. Ильин В.А., Семенычев В.В., Налетов Б.П., Тюриков Е.В., Салахова Р.К. Электролит кадмирования и способ нанесения кадмиевых покрытий на металлические изделия // Патент РФ № 2353713; опубл. 27.04.2009.

8. Кравцов Е.Е., Решетов А.А., Старкова Н.Н., Огородникова Н.П., Кондратенко Т.С., Аптекарь М.Д. Электролит для электроосаждения кадмия на сталь // Патент РФ № 2398817; опубл. 10.09.2010.

9. Столяренко Л.И., Ковалев Е.Е., Блохина И.В., Заикин О.И. Электролит кадмирования // Патент РФ № 2153029; опубл. 20.07.2000.

10. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: АН РФ, 2005. 280 с.

11. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. К вопросу о кроющей способности электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 4. С. 30–32.

12. Сатаев М.С., Высоцкая Н.А., Наурызова С.З., Кошкарбаева Ш.Т., Журавлев Г.Н. Роль инновационных технологий при получении композиционных гальванопокрытий // Наука и образование Южного Казахстана. 2011. № 2 (88). С. 115–118.

13. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия // Справочник. М.: Техносфера, 2006. 216 с.