

В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич, Г. П. Губаревич, А. В. Савченко

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ БОРФТОРИСТОВОДОРОДНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, gap-vlg2001@mail.ru,
ggubarevich@mail.ru, savtchenko2@mail.ru

Изучено влияние состава электролита, параметров электроосаждения на процесс получения кадмиевых покрытий. Исследовано влияние различных форм токов на процесс электроосаждения кадмия. Проведена оценка твердости и пористости полученных гальванических коррозионностойких осадков кадмия.

Ключевые слова: кадмий, состав электролита, нестационарный электролиз, электроосаждение, твердость, пористость, коррозионная стойкость

V. T. Fomichev, A. P. Gubarevich, G. P. Gubarevich, A. V. Savchenko

**STUDY OF ELECTRODEPOSITION PROCESSES
OF CORROSION-RESISTANT GALVANIC CADMIUM COATINGS
FROM HYDROBORON ELECTROLYTES WITH ORGANIC ADDITIVES**

Volgograd State Technical University

The influence of the electrolyte composition and electrodeposition parameters on the process of obtaining cadmium coatings was studied. The influence of different forms of currents on the process of cadmium electrodeposition was investigated. The hardness and porosity of the obtained galvanic corrosion-resistant cadmium deposits were assessed.

Keywords: cadmium, electrolyte composition, non-stationary electrolysis, electrodeposition, hardness, porosity, corrosion resistance

Введение

Для защиты изделий от коррозии обычно применяют цинковые или кадмиевые покрытия или покрытия их сплавами. Однако при эксплуатации изделий в условиях непосредственного соприкосновения с морской водой и другими подобными ей растворами, содержащими хлориды (за исключением кислот) возможно

использование кадмиевых покрытий или покрытий его сплавами [1].

Для получения качественных покрытий (например, кадмирование стальной проволоки) используются борфтористоводородные электролиты, обладающие большой электропроводностью [2].

Значительного улучшения качества покры-

тий и увеличения рассеивающей способности можно добиться введением добавок поверхностно активных органических веществ (ПАВ). В связи с этим фторборатные электролиты кадмирования в качестве обязательного компонента содержат ПАВ – столярный клей, лакрицу, β-нафталинсульфонат натрия [3, 4].

Между тем известно, что при совместном введении двух или нескольких ПАВ в ряде случаев на электроде формируются более плотные адсорбционные пленки, приводящие к резкому торможению разряда ионов кадмия и улучшению структуры покрытий [5].

Опираясь на основные положения теории адсорбционной химической поляризации и современные представления о влиянии анионов фона на скорость электродных процессов, можно подобрать новые эффективные регуляторы роста катодных отложений кадмия и устранить недостатки фторборатных электролитов кадмирования [6]. При электрокристаллизации кадмия из фторборатных растворов создаются благоприятные условия для адсорбции ПАВ и торможения разряда индивидуальными добавками или их смесями.

При использовании смеси добавок на границе раздела фаз металл – раствор формируется более плотный адсорбционный слой, приводящий к увеличению торможения разряда ионов кадмия [7, 8]. Изучено влияние добавок первичных аминов жирного и ароматического ряда с небольшим количеством углеродных атомов в цепи на процесс электрокристаллизации кадмия из фторборатных и перхлоратных электролитов. При увеличении длины цепи усиливается тормозящее действие первичных аминов жирного ряда. В этой же последовательности увеличивается и адсорбируемость катионов $R-NH_3$ на границе раздела фаз металл – раствор [7, 8].

В работах [9, 10] также было изучено влияние других аминов, содержащих ароматические или ненасыщенные радикалы, на выход по току и структуру катодных отложений кадмия из фторборатных растворов. Установлено, что все

исследованные амины не привели к существенному улучшению структуры покрытий.

Влияние состава электролита и параметров электроосаждения на процесс получения кадмевых покрытий

Целью наших исследований было изучения влияния ПАВ и выбор оптимального состава электролита кадмирования для получения покрытий с высокой коррозионной стойкостью.

Нами изучены следующие добавки в борфтористоводородном электролите: клей, желатин, аллиламин, ДЦУ (продукт взаимодействия дициандиамида с формалином в среде уксусной кислоты), ДЦМ, ОС-20 (смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов), тиомочевина, ОП-10 (продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена) и их комбинации.

Выбор оптимального состава борфтористоводородного электролита кадмирования осуществлен на основании изучения поляризационных кривых, которые показывают, что при увеличении концентрации борфтороводородного кадмия от 0,5 до 2 моль-экв/л катодная поляризация уменьшается (рис. 1, кривые 1–4).

Введение 35 г/л борфтористоводородной кислоты приводит к увеличению катодной поляризации (кривые 5–8) и тем больше, чем меньше концентрация ионов кадмия в электролите.

Для кадмирования стальной проволоки может быть рекомендован 1 моль-экв/л раствор борфтористоводородного кадмия, содержащий 35 г/л борфтористоводородной кислоты.

В отсутствии добавок органических веществ кадмевые покрытия получают малокачественными. При изучении влияния природы и концентрации добавок на качество покрытий при разных условиях электролиза, что наиболее качественные (мелкокристаллические, полублестящие, прочносцепленные с основой) покрытия (рис. 2) получают в присутствии комбинированной добавки 2 г/л ДЦУ и 2 г/л ОС-20, приводящей к резкому увеличению катодной поляризации (рис. 1, кривая 9).

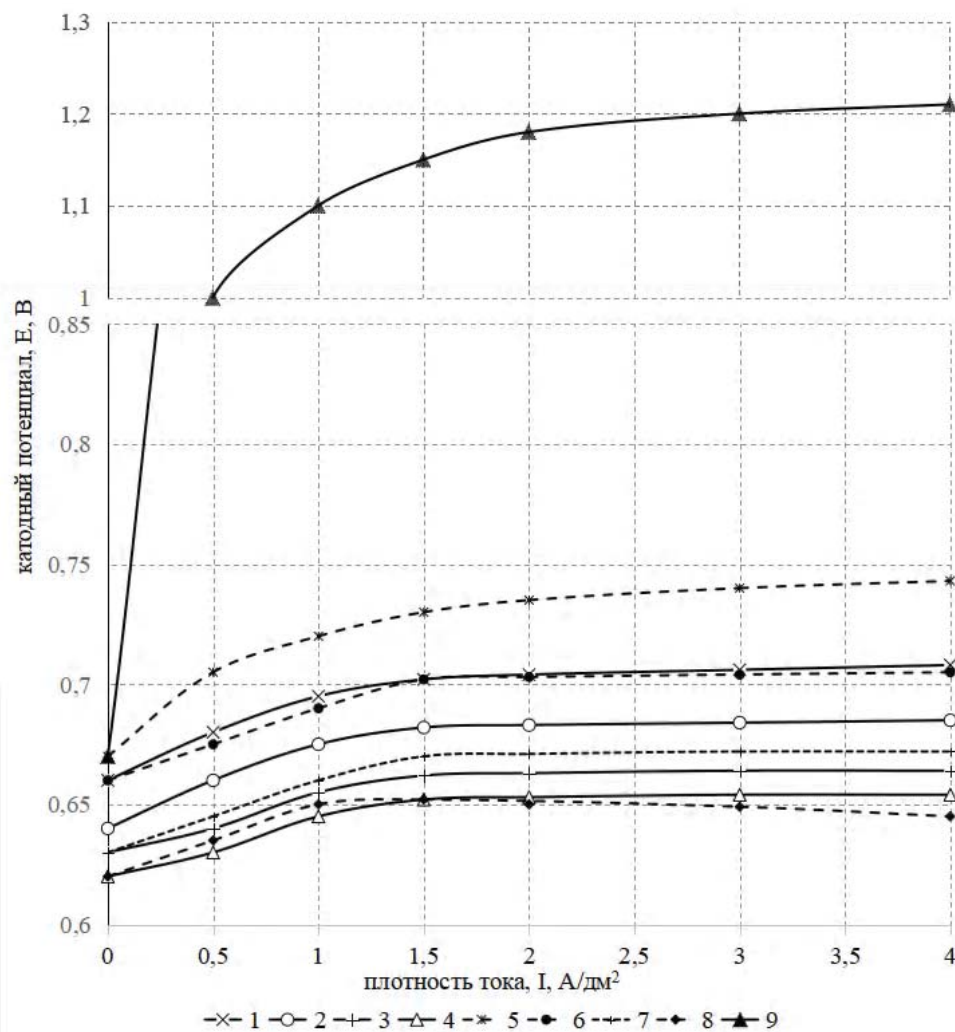


Рис. 1. Зависимость катодного потенциала (E, В) от плотности тока (I, А/дм²) при электроосаждении кадмия из борфтористоводородных электролитов состава, моль-экв/л: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2 $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$; 5 – 0,5; 6 – 1; 7 – 1,5; 8 – 2 $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ + 35 г/л HBF_4 ; 9 – 1 $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ + 35 г/л HBF_4 + 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20; температура 25 °С, площадь катода 2 см², электрод сравнения насыщенный каломельный



А



Б

Рис. 2. Микрофотографии осадков кадмия (200х), полученных при $I = 4 \text{ А/дм}^2$, температуре 25 °С из электролитов состава, г/л: $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ – 143, HBF_4 – 35, А – без добавок, Б – с добавками ДЦУ – 2 + ОС-20 – 2

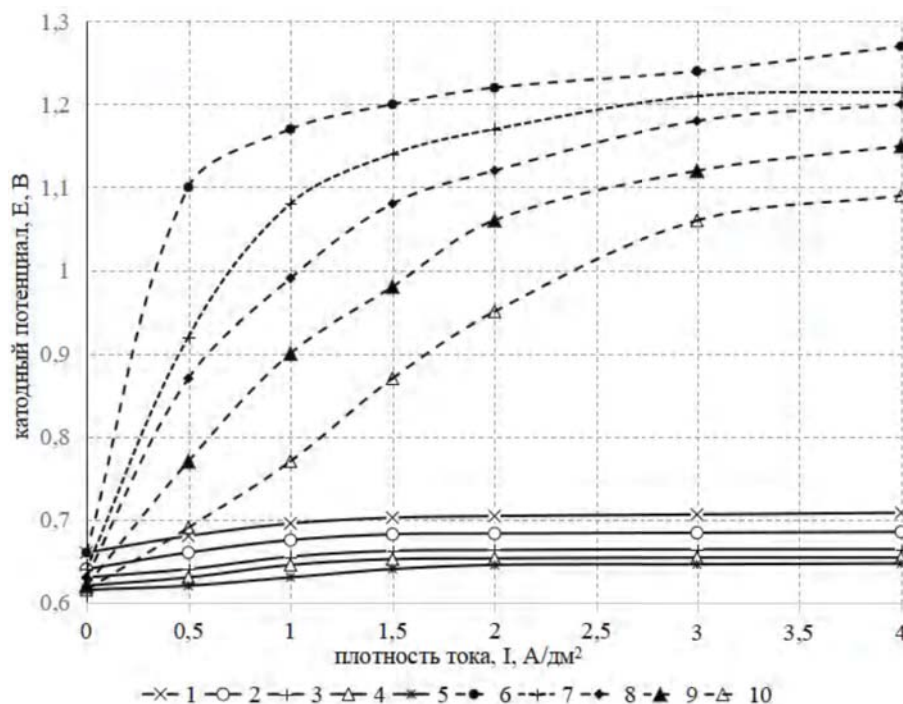


Рис. 3. Зависимость катодного потенциала (E , В) от плотности тока (I , A/dm^2) при электроосаждении кадмия из борфтористоводородных электролитов состава 1 моль-экв/л $Cd(BF_4)_2 + 35$ г/л HBF_4 (1–5 – без добавок; 6–10 – с комбинированной добавкой 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20) при температуре электролита, $^{\circ}C$: 1, 6 – 20; 2, 7 – 30; 3, 8 – 40; 4, 9 – 50; 5, 10 – 60; площадь катода 2 см^2 , электрод сравнения насыщенный каломельный

Увеличение температуры электролита без добавки и в присутствии указанной комбинированной добавки приводит к уменьшению катодной поляризации (рис. 3), к некоторому увеличению верхнего предела допустимой катодной плотности тока и образованию более крупнокристаллических катодных осадков. Оптимальная температура электролита составляет $30^{\circ}C$.

При такой температуре в борфтористоводородном электролите в присутствии комбинированной добавки при плотности тока 10 A/dm^2 образуются качественные (полублестящие) кадмиевые покрытия. В промышленных условиях для перемещающейся проволоки на конвейерной установке катодная плотность может быть увеличена до $15\text{--}20\text{ A/dm}^2$.

При этом выход кадмия по току уменьшается (рис. 4, кривая 2), достигая при 10 A/dm^2 приблизительно 85 %. В присутствии комбинированной добавки соответствующие значения выхода по току выше. Последнее объясняется образованием более крупнокристаллических, шероховатых осадков, уменьшением истинной плотности тока.

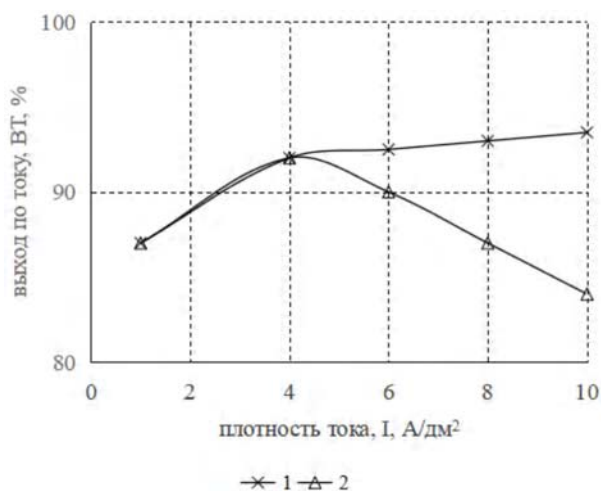


Рис. 4. Зависимость выхода кадмия по току (ВТ, %) от плотности тока (I , A/dm^2) при электроосаждении кадмия из электролитов состава, г/л: 1 – $Cd(BF_4)_2 - 143$, $HBF_4 - 35$; 2 – $Cd(BF_4)_2 - 143$, $HBF_4 - 35$, ДЦУ – 2, ОС-20 – 2; при температуре электролита $30^{\circ}C$; электрод сравнения насыщенный каломельный

Микротвердость кадмиевых покрытий, полученных из электролита в присутствии комбинированной добавки выше микротвердости осадков, полученных в отсутствие этой добавки.

Таблица 1

Зависимость микротвердости кадмиевых покрытий от плотности тока

Катодная плотность тока, А/дм ²	1	2	4	6	8	10
Микротвердость, кг/мм ²	37,6	41,3	43,1	46,9	45,8	42,5

Таким образом, для получения качественных кадмиевых покрытий нами был предложен электролит следующего состава: 1 моль-экв/л раствор $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$, HBF_4 – 35 г/л, ДЦУ – 2 г/л, ОС-20 – 2 г/л. Катодная плотность тока при температурах электролита 30-40 °С до 10 А/дм². При этих режимах получают высококачественные, полублестящие кадмиевые покрытия.

Изучение влияния форм тока на процесс электроосаждения коррозионностойких кадмиевых покрытий

Как уже отмечалось, для промышленности более удобным и простым был бы такой технологический процесс, при котором электролиз проводился бы с наиболее простым по составу электролитом, менее чувствительным к различного рода загрязнению, а изменения структуры и физико-механических свойств осадка металла осуществлялась бы несложным приемом, например, изменением электрического режима питания ванны.

Такая возможность открывается при использовании нестационарного электролиза, то есть вместо постоянного тока применяют периодический ток соответствующей формы и параметров [11, 12].

Процесс электроосаждения кадмия изучался в гальваностатическом режиме с использованием следующих форм и параметров тока:

- 1) постоянный ток;
- 2) периодический ток с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульса $I_{\text{мпр}}/I_{\text{мобр}} = 2, 4, 6, 8, 10$;
- 3) пульсирующий ток с параметрами $\tau_{\text{пр}} = T/4, T/8, T/16$;
- 4) периодический ток с отсечками $\tau_{\text{пр}} = T/4, \tau_{\text{обр}} = T/4; \tau_{\text{пр}} = T/4, \tau_{\text{обр}} = T/2$.

Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении кадмия из борфтористоводородного электролита периодическим током с обратным импульсом, показывают, что уменьшение соотношения амплитуд прямого и обратного импульсов $I_{\text{мпр}}/I_{\text{мобр}}$ от 10 до 2 при одной и той же средней плотности приводит к максимальным значениям потенциала E_{max} (рис. 5). Последнее объясняется увеличением амплитудных плотностей тока (прямых импульсов), увеличением катодной поляризации. Минимальное значение потенциала E_{min} в этом случае заходят за значение равновесного потенциала, анодная поляризация увеличивается с уменьшением соотношения $I_{\text{мпр}}/I_{\text{мобр}}$.

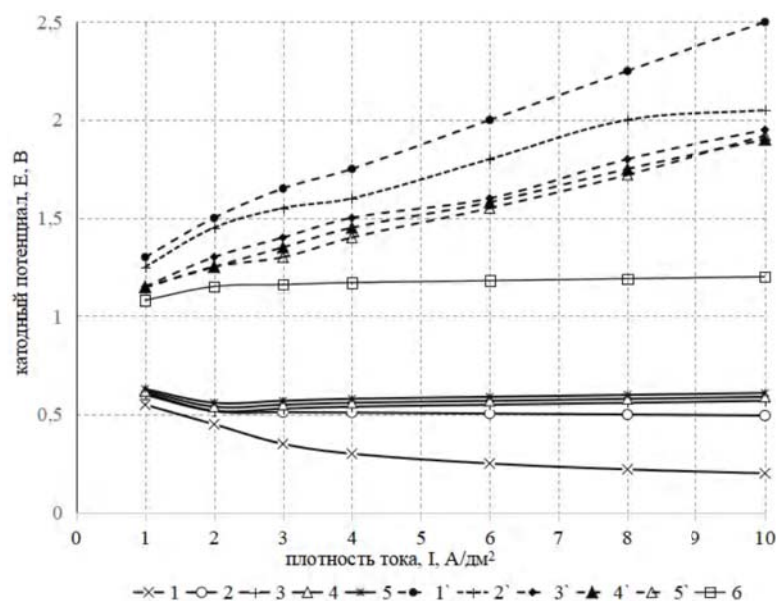


Рис. 5. Зависимость максимальных (E_{max} , 1-5) и минимальных (E_{min} , 1'-5') значений потенциала от средней за период плотности тока ($I_{\text{ср}}$, А/дм²) при электроосаждении кадмия периодическим током с обратным импульсом при $I_{\text{мпр}}/I_{\text{мобр}}$: 1, 1' – 2; 2, 2' – 4; 3, 3' – 6; 4, 4' – 8; 5, 5' – 10; 6 – постоянный ток; из электролита состава: 1 моль-экв/л $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ + 35 г/л HBF_4 + 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20, температуре 30 °С, электрод сравнения насыщенный каломельный

Таким образом, в течение периода уменьшение соотношения I_M^{np} / I_M^{obr} приводит к увеличению катодной поляризации (прямые импульсы тока). Такое периодическое чередование прямых и обратных импульсов, периодическое чередование катодных и анодных процессов в течение периода должно оказывать существенное влияние на процесс электрокристаллизации по сравнению с использованием постоянного тока.

Большой интерес представляет изучение

процесса электроосаждения кадмия при использовании пульсирующего тока (с отсечками прямых импульсов) и периодического тока с обратным импульсом (с отсечками прямого и обратного импульса).

Данные, представленные на рис. 6 показывают, что уменьшение длительности прямых импульсов (увеличение отсечки импульса от $T/4$ до $T/16$), приводит к резкому увеличению максимального значения потенциала, к резкому увеличению катодной поляризации.

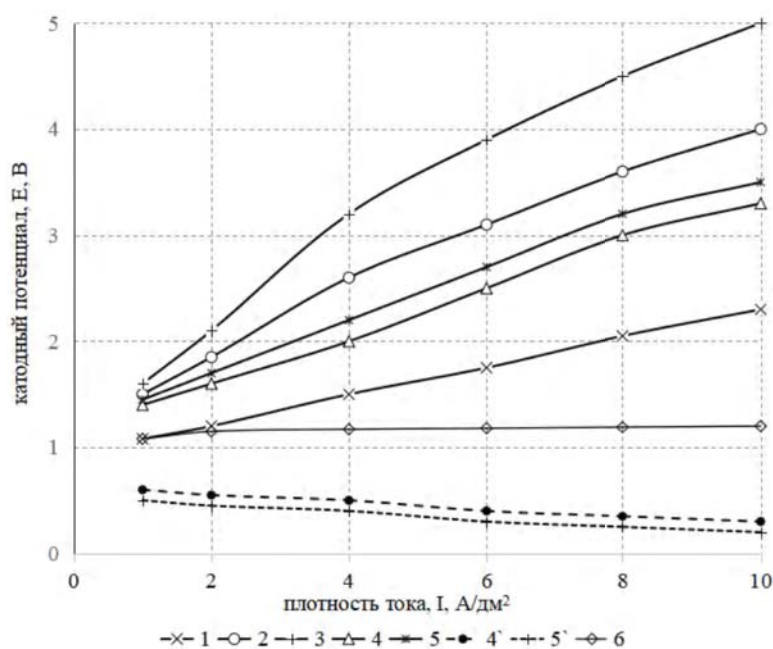


Рис. 6. Зависимость максимальных ($E_{\max}$, 1–5) и минимальных ($E_{\min}$, 4', 5') значений потенциала от средней за период плотности тока (I_{cp} , А/дм^2) при электроосаждении кадмия пульсирующим током (с длительностью прямого импульса: 1 – $T/4$; 2 – $T/8$; 3 – $T/16$), периодическим током (с отсечками импульса: 4, 4' – $\tau_{np} = T/4$, $\tau_{obr} = T/4$; 5, 5' – $\tau_{np} = T/4$, $\tau_{obr} = T/2$) и постоянным током (6) из электролита состава: 1 моль-экв/л $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ + 35 г/л HBF_4 + 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20, температуре 30 °С, электрод сравнения насыщенный каломельный

При использовании периодического тока с обратным импульсом с отсечками прямого и обратного импульса, установлено (рис. 6), что при одинаковой длительности прямого импульса $T/4$ увеличение длительности обратного импульса (уменьшение отсечки обратного импульса от $T/4$ до $T/2$) приводит к увеличению максимальных значений потенциала, увеличению катодной поляризации. Это увеличение значительно больше по сравнению с использованием пульсирующего тока той же длительности прямых импульсов $T/4$.

Минимальные значения потенциала (рис. 6) также заходят за равновесное его значение. При этом увеличение длительности обратного импульса от $T/4$ до $T/2$ приводит к большому смещению минимального значения потенциала в сторону более электроположительного его

значения, к большему увеличению анодной поляризации.

Таким образом, использование периодического тока с обратным импульсом с отсечками прямого и обратного импульсов приводит к значительно большему увеличению катодной поляризации по сравнению с использованием пульсирующего тока (при одинаковой продолжительности прямых импульсов), к еще большему увеличению катодной поляризации по сравнению с использованием периодического тока с обратным импульсом (без отсечки прямого и обратного импульса).

Эти данные подтверждают, что измерение среднего значения потенциала за период при использовании периодического тока с обратным импульсом не позволяет дать исчерпывающую информацию о кинетике и механизме электрод-

ных процессов по сравнению с указанными выше данными по измерению максимального и минимального значений потенциала за период [13].

Экспериментальные данные по изучению

выхода кадмия по току и физико-механических свойств кадмиевых покрытий (табл. 2) находятся в соответствии с выше рассмотренными закономерностями.

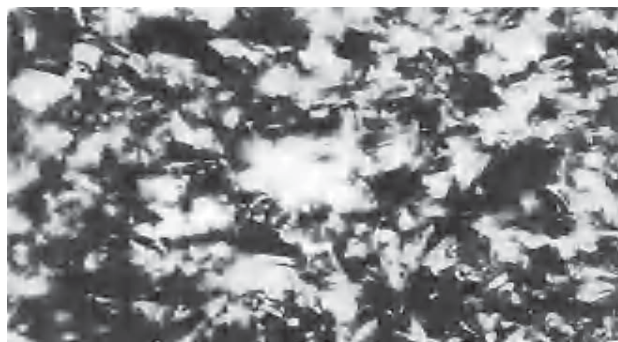
Таблица 2

Выход кадмия по току и физико-механические свойства покрытий
(основа сталь 10; температура электролита 30 °С, $I_{\text{ср}} = I_{\text{пост}} = 6 \text{ А/дм}^2$;
в числителе – данные для электролита без добавок, в знаменателе – с добавками ПАВ)

Наименование	Форма тока с параметрами										
	пост.	пульсир. одно- полупер.	периодический с обратным импульсом $I_{\text{м}}^{\text{пр}} / I_{\text{м}}^{\text{обр}}$					периодический с отсечками импульсов			
			2	4	6	8	10	$\tau_{\text{пр}} = T/4,$ $\tau_{\text{обр}} = 0$	$\tau_{\text{пр}} = T/8,$ $\tau_{\text{обр}} = 0$	$\tau_{\text{пр}} = T/4,$ $\tau_{\text{обр}} = T/4$	$\tau_{\text{пр}} = T/4,$ $\tau_{\text{обр}} = T/2$
Выход по току, %	<u>97,6</u> 92,5	<u>98,4</u> 87,6	<u>96,6</u> 87,4	<u>96,7</u> 85,7	<u>97,6</u> 88,5	<u>97,7</u> 88,0	<u>97,9</u> 89,1	<u>97,8</u> 82,3	<u>99,8</u> 83,1	<u>97,3</u> 82,3	<u>96,5</u> 80,1
Твердость, кг/мм ²	<u>22,8</u> 43,1	<u>19,5</u> 21,5	<u>18,5</u> 27,4	<u>20,4</u> 22,1	<u>20,7</u> 21,3	<u>20,9</u> 21,5	<u>21,5</u> 21,8	<u>23,6</u> 24,4	<u>23,6</u> 24,8	<u>21,3</u> 24,8	<u>22,7</u> 25,4
Пористость, пор/см ²	1–2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Как правило, в присутствии комбинированной добавки (ДЦУ – 2 г/л, ОС-20 – 2 г/л) выход по току кадмия меньше, а твердость кадмиевых покрытий больше по сравнению с выходом по току и твердостью осадков, полученных в электролите без добавок ПАВ.

Использование периодического тока при электроосаждении кадмия позволяет получать более мелкокристаллические со сглаженной поверхностью практически беспористые прочносцепленные с основой покрытия (рис. 7, табл. 2) по сравнению с использованием при электролизе постоянного тока.



1А



1Б



2А



2Б

Рис. 7. Микрофотографии осадков кадмия (600х), полученных:
1 – на постоянном токе, 2 – на периодическом токе с отсечкой импульсов ($\tau_{\text{пр}} = T/4$, $\tau_{\text{обр}} = T/4$) из электролитов состава, г/л:
 $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ – 143, HBr_4 – 35, А – без добавок, Б – с добавками ДЦУ – 2 + ОС-20 – 2

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные концентрации органических поверхностно-активных веществ в составе борфтористоводородного электролита.

2. Введение ПАВ в электролит кадмирования позволяет увеличить его производительность в зависимости от плотности тока и повысить микротвердость осадков кадмия по сравнению с осадками, полученными из электролита без добавок.

3. Микроструктурные исследования поверхности кадмиевых осадков показали уменьшение кристаллов и переход кадмия из кристаллического состояния в аморфное.

4. Изучены защитные свойства кадмиевых покрытий. Установлено, что при использовании периодического тока защитные свойства покрытий выше, чем при использовании постоянного тока.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.12.69 №1394. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003320> (дата обращения 01.11.2024). – Текст: электронный.

2. Ильин, В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание / В. А. Ильин // Серия «Библиотечка гальванотехника». – Л. : Машиностроение, 1977. – 96 с.

3. Ефимов, И. А. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка, кадмия

и меди : дис. ... канд. техн. наук / И. А. Ефимов. – ВЗПИ, Москва, 1965. – 54 с.

4. Каблуновский, В. С. Трилонатные электролиты кадмирования // Электродные процессы при осаждении и растворении металлов. – Киев : Наукова думка, 1978. С. 6–12.

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

6. Abd El Halim, A. M., Sobahi, M. I. Effect of bath constituents and some plating variables on the electrodeposition of cadmium from acidic chloride baths // Surface Tech. -1983. - V. 19. - №1. - P. 45 - 57.

7. Лошкарев, М. А. О новой группе ингибиторов катодного выделения металлов / М. А. Лошкарев, М. П. Севрюгина // ДАН СССР, 1956. – Т. 108. – С. 111–114.

8. Нестеренко, А. Ф. К вопросу об исследовании совместной адсорбции веществ / А. Ф. Нестеренко, К. Г. Балахнов, М. А. Лошкарев // Электрохимия, 1978. – Т. 14. – № 12. – С. 1852–1855.

9. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности / А. А. Никифоров, К. Н. Смирнов, Д. В. Кравченко, Е. А. Архипов, Л. Н. Закирова, С. С. Виноградов // Труды ВИАМ, 2016. – № 12(48). – С. 93–102.

10. Влияние строения и концентрации краун-эфиров на их эффективность при электроосаждении кадмия и никеля из сульфатных растворов / В. В. Кузнецов, Д. М. Скибин, Р. А. Лавочкин [и др.] // Защита металлов, 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 176–184.

11. Нестационарный электролиз : монография / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. –159 с.

12. Павлатоу, Э. А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из никеля и никелиевых композитов / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия, 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 802–811.

13. Bradley, P., Roy, S., Landolt, D. Pulse Plating of Copper-Nickel Alloys from a Sulfamate Solution // J. of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. - Vol. 92. - P. 4015 - 4019.