**Ленинский территориальный отдел народного**

**образования администрации г. Астрахань**

**Средняя школа № 8**

**Секция ХИМИЯ**

**ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ**

**СТАЛИ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ**

**Остапенко Антон**

**Кондратьев Дмитрий**

**Средняя школа № 8**

**Научный руководитель: Кравцов Евгений Евгеньевич**

**кандидат химических наук, доцент кафедры**

**«Неорганической химии» АГТУ**

**г. Астрахань 1999 г.**

**ВВОДНАЯ ЧАСТЬ**

Cd - довольно мягкий металл серебристо-белого цвета несколько тверже олова но мягче цинка , вальцуется в листы , хорошо куется и легко поддается полированию. Чистый ,свободный от посторонних примесей , металлический Cd также , как и олово при сгибании издает характерный треск.

Cd , обладающий отрицательным потенциалом (ϕ = -0,4 В.) , хорошо растворим в минеральных кислотах , с образованием соответствующих солей , причем химически чистый металл растворяется в кислотах значительно хуже , чем технический. Cd не растворяется в щелочах и осаждается из растворов солей в виде окиси кадмия , нерастворимой в избытке реагента.

В сухом воздухе при комнатной температуре Cd почти не изменяется. В атмосфере влажного воздуха он покрывается тонкой пленкой окиси , которая при 200° C приобретает соломенно-желтый цвет и предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

Пары Cd токсичны : при вдыхании вызывают тошноту и головную боль ; токсичны также растворимые соли Cd.

Основная область применения кадмиевых покрытий - защита изделий из черных металлов (сталь , чугун ) от атмосферной , и особенно от морской коррозии.

Применение кадмиевых покрытий широко применяется в радиотехнической , электронной и других отраслях промышленности ; продукты коррозии кадмия менее объемисты , чем продукты коррозии Zn , Cd легче паяется с применением неагрессивных флюсов. Кадмирование чаще применяется в тех случаях , когда изделия из черных и цветных металлов подвергаются действию атмосферы или жидкой среды , содержащей хлориды (морская вода ) , а также когда контактирует с Fl или Mg .

Электролиты для кадмирования можно разделить на простые кислые и сложные комплексные , которые по природе аниона соли Cd и комплексообразующего лиганда подобны электролитам цинкования.

Поведение этих электролитов характеризуется относительным расположением поляризационных кривых , приведенных на рисунке 1.

Из таблицы видно , что в цианистом (и особенно пирофосфатном ) электролите Cd осаждается на катоде при более высокой поляризации (т. е. при более отрицательных потенциалах ) , чем в сернокислом электролите без специальных добавок. В присутствии добавок можно получать более равномерные по толщине покрытия , чему также способствует снижение выхода металла по току при увеличении катоднои плотности тока , особенно заметное при малом содержании кадмия.

Благодаря удачному подбору поверхностно активных органических добавок, значительно повышающих катодную поляризацию в кислых электролитах кадмирования, в последнее время стало возможным получать из них также относительно равномерные по толщине и мелкозернистые по структуре осадки. Поэтому наряду с токсичными комплексами электролитов, кислые электролиты, содержащие эффективные добавки ПАВ, могут заменять токсичные цианистые электролиты.

**Кислые электролиты.**

Из кислых электролитов кадмирования известны сернокислые, борфтористые, перхлоратные, фенол- и фенолдисульфоловые электролиты.

Природа аниона солей Cd в растворах без специальных добавок оказывает большое влияние на катодную и анодную поляризацию, выход металла по току из структуры осадков. Так, в зависимости от природы аниона, катодная и анодная поляризация Cd возрастает (i =1•102 А/м2) от 10 до 50 мВ. в следующем ряду:

Cl - < Br - < SO4 2- < BF4- < ClO4-

Практическое применение нашли в основном сернокислые и борфтористые электролиты, в которых содержание Cd соответствует концентрации 0,5-1,5 н. Чем выше концентрация Cd в растворе, тем больше верхний предел допустимой плотности тока на катоде, но тем менее равномерны по толщине осадки Cd.

Все кислые электролиты кадмирования без добавок органических ПАВ дают крупнозернистые осадки Cd на катоде.

Для получения мелкозернистых осадков Cd в электролиты рекомендуется вводить органические ПАВ, способствующие повышению катодной поляризации, например, клей или желатин, декстрин, пептон, диспергатор НФ, нафталиндесульфонат натрия, закрепитель ДЦУ и др. По данным, большое влияние на структуру осадков Cd оказывают добавки к сернокислому раствору поверхностно-активных (неионогенных) веществ из группы полиэтиленгликолевых производных высокомолекулярных жирных спиртов: оксанолы О-18 и ГН-12, препарат ОС-20 и метанол ДС-10. Они отличаются высокой поверхностной активностью. Химической устойчивостью и способностью биологически разлагаться в сточных водах.

Совместное присутствие некоторых ПАВ оказывает иногда более сильное действие на катодную поляризацию и структуру осадков Cd, чем индивидуальные средства, что объясняется образованием более плотных адсорбционных слоев на границе раздела Металл-Раствор.

Хорошие осадки получаются из сульфатно-амониевого электролита, содержащего 50-100 мл./л. диспергатора НФА, 15-20 гр./л. уротропина и 0,7-1,2 гр./л. ОП-10 (или ОС-20) при рН = 4-6. К достоинствам этого электролита нужно отнести также незначительное наводороживание металла при кадмировании высокопрочных сталей. Содержание водорода на 100 гр. стали составляло после кадмирования в сернокислоаммониевом электролите в 5-7 раз меньше, чем в цианистом. Эти данные также подтверждаются результатами сравнительных испытаний на сопротивление замедленному разрушению образцов высокопрочных сталей марок ЗОХГСНА и ЭИ643, кадмированным в общепринятом цианистом; кислом, сернокислом (40-60 гр./л. H2SO4 ) с добавками кислой смолки 20-30 гр./л., хлористо-аммониевым с добавками 1-2 гр./л. клея и 0,5-1 гр./л. тиокарбамида, полиэтилена меаминовом и сульфатно-аммониевом электролитах.

По данным, значительно повышается катодная поляризация и улучшается качество осадков кадмия после добавления к сернокислому электролиту, содержащему 0,25 мл./л. CdSO4 , 0,25 мл. (NH4)2SO4 и 0,04 мл./л. Al2(SO4) 3 при 20-40°С, 0,1-0,5 гр./л. ПАВ типа БГУ совместно с желатином. В борфтористоводородном электролите также, как и в сернокислом, совместное присутствие нескольких добавок ПАВ дает лучшие результаты, чем в присутствии одной из них. Разработан состав такого электролита. Содержащего 5 гр./л. желатина и 1 гр./л. аллиламина. В этом электролите на стали были получены светло-серые осадки (ВТ ≈ 100%) при относительно высокой плотности тока - до 4•102 А/м2 и комнатной температуре без перемешивания. Значительное торможение катодного процесса Δ ε = 400-500 мВ. с образованием мелкокристаллических светлых осадков Cd на катоде наблюдалось при добавлении к борфтористому электролиту, содержащему 143 гр./л. Cd(BF4) 2  и 35 гр./л. НBF4, 2 гр./л. ОС-20 и 2 гр./л. ДЦУ.

Большое влияние на качество осадков Cd оказывает концентрация водородных ионов, которые в борфтористоводородном, перхлоратном, фенол- и фенолдисульфатном электролитах должна быть выше, чем в галогенидных и сернокислых. В первом случае она соответствует содержанию свободной кислоты (0,2-0,5 н.), во втором - рН = 2,5-5. Для поддержания постоянной рН и слабокислым сернокислым электролитам, применяемым в промышленности, добавляют вещества, сообщающие им буферные свойства, например борную кислоту - 20-30 гр./л., уксуснокислый Na (~ 30 гр./л.) . Борфтористый электролит, как указывалось выше, обладает более высокими буферными свойствами, чем сернокислые. При увеличении рН до 3,5-4 в борфтористоводородном электролите уменьшается тормозящее действие на разряд ионов Cd некоторых ПАВ (бензонипередина, трибутиленфосфата, поливинилового спирта и др.). В связи с этим осадки Cd на катоде получались неудовлетворительными по структуре. При совместном же присутствии БПЛ и фенилтиокарбамида возрастает вследствие увеличения адсорбируемости фенилтиокарбамида и осадки хорошего качества можно получать при повышенном значении рН = 3,5-4. Исследования показали, что добавки некоторых ПАВ (органических) способствуют получению качественных мелкозарнистых осадков Cd на катоде даже в азотнокислых растворах, в которых обычно образуются рыхлые осадки). Введение в раствор азотнокислого Cd смачивателя НБ (дибутилнафталинсульфоната натрия) приводит к образованию на катоде плотных мелкозернистых осадков Cd. Кроме того, указанные ПАВ улучшают смачивание поверхности катода, активируют ее и возможно образуют различного рода электрохимически активные комплексы с металлическими ионами в объеме раствора и особенно на границе раздела Электрод-Раствор. Аноды для кадмирования в кислых электролитах приготовляют из чистого электролитического Cd. Во всех электролитах кадмиевые оксиды растворяются с высоким выходом по току ( около 100%) .

Рекомендуется следующий состав электролита (гр./л.):Cd (SO3NH2)2 (100-120),сульфаниловая кислота NH2SO3H (28),CH3COOH (20),органическая добавка (0,01-10),pH=2.5-3.5 ,i=(1-10) 10 A/м , выход Cd по току при i=5 10 A/м 100% . Для получения блестящих осадков Cd предложен электролит следующего состава (гр./л.) ;CdSO4 8/3H2O (50-60), H2SO4 (50-60) , ЭК (7-12), СВ-1147 (1-2), t=18-35 ,i=(2-8) 10 A/м , выход металла по току 83-65%.

**Аммиакатные электролиты.**

Из аммиакатных электролитов кадмирования применяют главным образом растворы CdO или Cd(OH)2 в концентрированном растворе сернокислого аммония. Образующаяся при этом соль [Cd(NH3)n]SO4 или [Cd(NH3)n(H2O)m]SO4 растворяется в воде значительно лучше, чем хлораллинакат Cd [Cd(NH3)n(H2O)m]Cl2 и позволяет работать при более высоких плотностях тока . В 1n - 4n растворах хлористого аммония при 20 растворяется около 0,13г-экв Cd , в связи с чем допустимый предел катодной плотности тока не превышает 30 А/м.

Растворимость фтористоаммиакатной комплексной соли Cd выше, чем хлораммиакатной , но вследствии агрессивности эти растворы менее удобны на производстве.

Растворимость cod в растворе (NH4)SO4 в большей степени зависит от рН среды. Так минимальное содержание Cd ( 1.4 г-экв/л.) в 4n растворе (NH4)2SO4 соответствует рН=6-7 , а в 2n растворе рН=6.8-9.6.

При рН 6 катодная поляризация очень мала , осадки имеют крупнокристаллическую структуру. Более мелкозернистые осадки Cd характерны для раствора содержащего 265-300гр./л.(4-4.5n)(NH4)2SO4 и органические ПАВ, при рН=7.8-8.5.Для улучшения качества осадка к аммиакатным электролитам кадмирования добавляют - клей, желатин, тиокарбамид, декстрин, этилендиамин, уротропин, гликонол.

t электролитов 18-30° С

i=(0,25-1,5) 10 А/м

Пирофосфатные электролиты.

Исходными компонентами являются соединения CdO или Cd(OH)2, CdSO4 8/3H2O, Cd2P2O7 2H2O и K4P2O7 3H2O.

Растворимость пирофосфата Cd в растворах пирофосфатных солей щелочных металлов незначительна. Для получения пирофосфатного электролита кадмирования необходимо брать 15-20 кратный избыток K4P2O7 по отношению к CdSO4 (моль/л.).Наибольшая растворимость K4P2O7 при t=25 С в 1 моль/л. растворе K4P2O7 (385 K4P2O7 3H2O) составляющем 3.6 10 гр.-ион Cd2+, или 0.036 моль/л.(9.2 гр./л. CdSO4 8/3H2O).При этом рН=10,4-10,7.

Наиболее эффективной добавкой оказался трилон-Б (0,1 моль).Пирофосфатный электролит кадмирования обладает высокой рассеивающей способностью (при присутствии трилона-Б) и хорошими буферными свойствами в рабочем интервале рН=7,5-9. По коррозионным свойствам кадмиевые покрытия из пирофосфатных электролитов не отличаются от осадков Cd , полученных из цианистых электролитов . Рекомендуются следующие условия электролитического кадмирования из пирофосфатного электролита : электролит содержит 192 гр./л. (0,5 м./л.) K4P2O7 3H2O , 9,2 гр./л. CdSO4 8/3H2O ; t электролита 50° C , i=(0,2-2) 10 A/м , i=(0,2-0,4) 10 A/м.

Электроосаждение Cd из пирофосфатного раствора протекает при значительном смещении катодного потенциала в сторону отрицательных значений при повышении i выход металла по току снижается, что наряду с высокой поляризуемостью катода способствует равномерному распределению металла по катодной поверхности.

**Экспериментальная часть.**

Методика работы.

Подготовка металла к электролизу:

1.Обезжиривание.

Детали, поступающие в гальванический цех, могут быть покрыты густым слоем смазки, слоем жидких масел или невидимым глазом тончайшими жировыми пленками. Наряду с остальными смазками на поверхности металла могут быть разного рода загрязнения. Во всех случаях указанные загрязнения и жировые пленки , изолируя поверхность детали от контакта с водным раствором , препятствуют процессам травления и непосредственно электроосаждению. Поэтому они должны быть полностью удалены. Достигается это путем обезжиривания.

Для обезжиривания металла мы применяем раствор , содержащий 30 гр./л. NaOH , 30 гр./л. Na3PO4 , 3-5 гр./л. оксифоса-Б. В растворах происходит омыление жиров животного и растительного происхождения , в результате чего они расщепляются на натриевые и калиевые мыла. Эти мыла резко снимают поверхностное натяжение растворов и оказывают пептизирующее действие , что способствует отрыву загрязнений от поверхности металла . Так как минеральные масла в растворах щелочей не расщепляются мы вводим смачивающее ПАВ оксифос-Б. Чтобы ускорить омыление жиров обезжиривание мы проводим при t=70° C. Сам процесс обезжиривания длится 15 минут.После чего металл промывается.

1. Травление.

После удаления загрязнений и жировых пленок должны быть удалены окислые пленки , налеты ржавчины и другие химические соединения , образующиеся на поверхности металла. Эти соединения при достаточно большой толщины и сплошности могут совершенно воспрепятствовать осаждению покрытия или сильно ослабить сцепление покрытия с основой металла. Для удаления этих окислых и других пленок детали подвергают травлению. Раствор для травления , который мы применяем , состоит из 40 гр./л. HCl и 40 гр./л. H2SO4 , при t=25° C .

Процесс травления длится 10 секунд. После чего металл промывается и отправляется на электролиз.

Электроосаждение кадмия.

В работе для осаждения кадмия применялся гальваностатический режим электролиза. Электролизер был подключен к выпрямителю ВАК , ток измерялся с помощью амперметра.

В качестве основного электролита использовались два раствора :

1. раствор сульфата кадмия и сульфата аммония ;
2. раствор борфтористого кадмия , подкисленного серной кислотой.

Электролиты готовились следующим образом :

1. 10 гр. сульфата кадмия и 50 гр. сульфата аммония растворяли при перемешивании в 200 мл. воды , при комнатной температуре.
2. 30 гр. борфтористого кадмия растворяли при небольшом перемешивании в 200 мл. воды при комнатной температуре. Затем туда же добавляли 2 мл. 2 н. серной кислоты.

Кадмий осаждался на стальные электроды , предварительно прошедшие зачистку , обезжиривание и травление , о которых было сказано выше. Интервал плотности тока изменялся от 0.5 до 2 А/дм . Время изменялось обратно пропорционально плотности тока : при 2 А/дм - 5 минут , при 0.5 А/дм - 20 минут.

Из основных растворов электролитов были получены следующие покрытия :

|  |  |
| --- | --- |
|  | Раствор Cd(BF4)2 и H2SO4. |
|  | На пластине образовался налет серого цвета , он хорошо прикреплен к основанию . |
|  |  |
|  | Раствор (NH4)2SO4 и CdSO4. |
|  | На пластине образовался серый , матовый , рыхлый налет . При трении легко отпадает . |

Как сказано выше , на качество кадмиевого покрытия можно повлиять различными факторами (плотность тока , концентрация осаждаемых ионов , перемешивание , поляризация , ПАВ , изменение температуры и т. д. ). В нашу задачу входило исследование влияния на осаждение кадмия различных добавок ПАВ , изменения плотности тока и температуры электролита и получение наиболее качественного покрытия мелкозернистой структуры.

Влияние этих факторов мы исследовали на растворе , который состоит из Cd(BF4)2 и H2SO4. В раствор электролитов мы добавили водный раствор желатина.

|  |  |
| --- | --- |
|  | 1 капля. |
|  | На пластине образовалась пленка светло-серого цвета, хорошо прикреплена к основанию . |
|  |  |
|  |  |
|  | 2 капли. |
|  | На пластине образовался налет серебристо-серого цвета , при трении верхняя часть налета стирается и открывается сероватая пленка. |
|  |  |
|  |  |
|  | 3 капли. |
|  | На пластине образовался налет темно-серого цвета. |
|  | По поверхности покрытие распространено неравномерно, но имеет хорошее сцепление с основой. |

При добавлении к раствору электролитов водного раствора крахмала получили покрытия :

|  |  |
| --- | --- |
|  | 1 капля. |
|  | На пластине образовался налет серого цвета |
|  | с легким металлическим блеском , но покрывает платину неравномерно. К основанию прикреплен довольно хорошо. |

|  |  |
| --- | --- |
|  | 2 капли. |
|  | На пластине образовался налет серого цвета с более сильным металлическим блеском, к основанию прикреплен слабо. |
|  | 3 капли. |
|  | На пластине образовался налет светло-серого цвета , со слабым металлическим блеском, к основанию прикреплен слабо. |

Далее в том же растворе электролитов с добавкой (3 капли крахмала ) мы проследовали изменение структуры осадков при изменении температуры раствора электролитов.

|  |  |
| --- | --- |
|  | 40° С |
|  | На пластине образовался серый налет с металлическим блеском. Налет покрывает лишь часть поверхности и не имеет с ней хорошего сцепления |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  | 70° С |
|  | На пластине неравномерно образовался серый налет с металлическим блеском. Имеет хорошее сцепление с поверхностью. |

Далее мы проглядывали изменение структуры осадков Cd при изменении плотности тока.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | Изменение плотности тока с крахмалом 3 капли.  1 А.  На пластине образовался налет серого цвета,  Налет крупнозернистый, хорошо прикреплен к поверхности. |
|  |  |
|  | 1,5 А.  На пластине образовался налет светло-серого цвета  Пластина покрыта налетом почти равномерно.  Налет хорошо прикреплен к основанию. |
|  |  |
|  | 2 А.  На пластине образовался налет светло-серого цвета .Налет плохо прикреплен к поверхности, при сгибании пластины отслаивается. |

**Вывод.**

На данный момент эта работа не закончена и будет продолжена.

В нашу задачу входила разработка такого состава электролита и режима электролита, при котором было бы получено наиболее качественное ровное покрытие мелкозернистой структуры (по возможности блестящее).

На данный момент самым лучшим из всех покрытий является то, что получено из электролита, в состав которого входят 200 мл. воды, 30 г. Cd борфтористого, 2 г. H2SO4 плюс желатин.

В дальнейшем планируем изучить кадмиевые покрытия, полученные при введении к основным растворам электролитов различных комбинаций добавок ПАВ, при изменении плотности тока и температуры.

**Таблица 1. Составы кислых электролитов кадмирования и условия электролиза.**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Компоненты и** | **N электролитов** | | | | | | |
| **условия электролиза** | 1 [46] | 2 [46,103] | 3 [46] | 4 [102] | 5 [1] | 6 [47] | 7 [108] |
| CdSO4 8/3 H2O | 40-60 | 50 | - | 50-75 | 350-380 | - | - |
| Cd(BF4)2 | - | - | - | - | - | 143 | 143 |
| CdCl2 | - | - | 40-50 | - | - | - | - |
| HBF4 | - | - | - | - | - | - | 35 |
| H2SO4 | 40-60 | - | - | до pH=1 | - | - | - |
| Cl3BO3 | - | - | - | - | 20 | - | - |
| Na2SO4 | 40-60 | - | - | - | - | - | - |
| (NH4)2 SO4 | - | 250 | - | - | - | - | - |
| NH4BF4 | - | - | - | - | - | 42 | - |
| NH4Cl | - | - | 200-280 | - | - | - | - |
| NaCl | - | - | 30-40 | - | - | - | - |
| Синтанол Дс-10 | - | - | - | 4-6 | - | - | - |
| ДЦУ | - | - | - | - | - | - | 2 |
| ОП-10 | 3,5 | 0,7-1,2 | - | - | - | - | 2(OC=20) |
| Клей мездровый | - | - | 1-2 | - | 1,0 | - | - |
| Диспергатор НФ-5 (мл/л) | - | 100 | - | - | - | - | - |
| Уротропин | - | 15-20 | - | - | - | - | - |
| Аллиламин | - | - | - | - | - | 1,0 | - |
| Тиокарбамид | - | - | 7-10 | - | - | - | - |
| Желатин | - | - | - | - | - | 5,0 | - |
| pH | - | 4-6 | 4-4,5 | 0,5-1,5 | 3,4 | 4-4,5 | - |
| t, °С | 15-50 | 15-30 | 20-40 | 18-25 | 20-40 | 20 | ≈ 20 |
| ik A/м2 • 10-2 | 1-6 | 0,5-1,5 | 0,8-1,2 | 1-2,5\* | 30-150\*\* | до 3 | 1-5\*\*\* |
| Выход по току % | - | 98-95 | - | - | 98-95 | 97 | - |

**Таблица 2. Рассеивающая способность (РСм) кислых электролитов.**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **iср А/ м2• 10-2** | **N электролитов** | | | | | |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | |
| 0,5 | 28 | 37 | 32 | 28 | 13 | 37 | |
| 1 | 13 | 65 | - | 23 | - | 35 | |
| 1,5 | - | 65 | - | - | - | 28 | |

**Таблица 3. Примерный состав и условия электролиза в аллилакатных электролитах.**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Компоненты и** | **N электролитов** | | | | | |
| **условия** | **1 [120]** | | **2 [92]** | | **3 [92]** | |
|  | **H** | **г/л** | **H** | **г/л** | **H** | **г/л** |
| СdO | 0,62 | 40 | 0,125 | 8 | 0,5 | 32 |
| CdCl2 | - | - | 0,2 | 20 | - | - |
| (NH4) 2SO4 | 4,5 | 300 | - | - | 3 | 200 |
| NH4Cl | - | - | 4,6 | 250 | 0,18 | 10 |
| Cl3BO3 | - | 20 | - | 20 | - | - |
| Уротропин | - | - | - | - | - | 100 |
| Тиокарбамид | - | 2,5 | - | 2,4 | - | - |
| Гликонол | - | - | - | - | - | 10 |
| Клей | - | 1 | - | 1-2 | - | - |
| рН | 7,5-8,0 | | 6,6-6,8 | | 6,6-7,0 | |
| t, °С | 20 | | 20-30 | | ≈ 20 | |
| ik А/ м2• 10-2 | до 1,0 | | до 1,0 | | до 2,0 | |

**Литература**

**Томашов Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. Московская металлургия. 1961 год.**

**Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. Москва. Химия. 1979 год.**

**Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии.**

**Киев, Техника: 1976 год.**