Чернівецький державний університет
ім.Юрія Федьковича

На правах рукопису

ОЛІЙНИК
Теодор Миколайович

Електроосадження цинку і кадмію в присутності деяких азотовмісних і оксиетильованих поверхнево-активних речовин

02.00.04 — фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидати хімічних наук

Чернівці — 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00757108 (S)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Чернівецькому державному університеті ім. Ю. Федьковича

Науковий керівник: доктор фіз.-мат. наук, професор
Нечипорук Василь Васильович

Офіційні опоненти:
1. Доктор хімічних наук, професор, зав. відділом ІЗНХ НАН України Кублановський Валерій Семенович
2. Кандидат хімічних наук, доцент Вербець Микола Андрійович.

Провідна організація: Харківський державний університет, м. Харків.

Захист відбудеться "24" грудня 1996 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради К 07.01.01 в Чернівецькому державному університеті (274012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2)

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Чернівецького державного університету (м. Чернівці, вул. Л. Українки, 23).

Автореферат розісланий "23" листопада 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Лявинець О.С.

АВ-56.200

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Взаємоприйнятливе співіснування сучасного виробництва і природи предоставляє собою одну з найболючіших проблем сьогодення. В екологічному аспекті гальванічне виробництво в його нинішньому стані є сильним джерелом забруднення навколишнього середовища. Це, насамперед, зв'язано з тим, що ще до цих пір широке використання в практиці гальванотехніки знаходять малопродуктивні і високотоксичні ціанідні електроліти, токсичність яких зберігається навіть після застосування самих досконалих методів незараження, а також використання висококонцентрованних по металу електролітів. З багаточисельних неціанистих електролітів, в силу тих чи інших причин, практичне застосування знаходять тільки окремі з них, що частіш за все пов'язано або з їх низькою розсіюючою здатністю, або малою продуктивністю, або дефіцитністю, а нерідко і з токсичністю добавок поверхнево-активних речовин (ПАР), які вводяться для покращення структури і властивостей гальванічних покрить.

Тому розробка і широкомасштабне впровадження високопродуктивних екологічно безпечних технологій нанесення гальванічних покрить, особливо цинкових і кадмієвих, як найбільш масових видів в гальванічному виробництві, є надзвичайно актуальною задачею.

Мета роботи. Вивчення процесів стійкості при електроосадженні кадмію в присутності ряду моно- і бісчетвертинних амонієвих солей, які містять складноефірне угрупування, а також деяких оксиетильованих ПАР; встановлення зв'язку стійкості з поверхневою активністю і концентрацією досліджуваних добавок, а також кінетикою процесу осадження та якістю отримуваних покрить; виявлення кінетичних закономірностей електровідновлення кадмію і цинку з кислих і слабокислих розчинів в присутності ряду азотовмісних і оксиетильованих ПАР; розробка екологічно безпечних високопродуктивних технологій одержання цинкових і кадмієвих гальванопокрить, придатних для покриття складнопрофільних виробів.

Обгрунтованість і достовірність наукових результатів. В дисертаційній роботі експериментальні дослідження проводились вольтамперометричними (потенціодинамічним, потенціостатичним, методом стаціонарних поляризаційних кривих), оптичними і грави-

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

метричними методами, які мають розвинену теоретичну та експериментальну базу. Математична обробка одержаних результатів проводилась за декількома серіями експериментів, а деякі результати проходили статистичну обробку на персональному комп'ютері.

Наукова новизна полягає в тому, що:

- вперше досліджено вплив моно- і біочетвертинних солей, які містять складноефірне угрупування, на процес відновлення кадмію з кислих розчинів;

- визначені кінетичні параметри процесів кадмію̆вання і цинкування в присутності ряду катіонних і неіоногенних ПАР;

- запропоновані високоефективні екологічно безпечні технології блискучого цинкування і кадмію̆вання, які дозволяють наносити цинкові і кадмієві покриття на деталі складної конфігурації.

Теоретична і практична цінність. Встановлені закономірності електровідновлення кадмію і цинку в присутності азотовмісних і оксиетильованих ПАР відкривають можливість інтенсифікувати процеси кадмію̆вання з кислих та цинкування - з кислих і слабокислих електролітів, а також керувати швидкістю нанесення і якістю кадмієвих і цинкових покрить.

Розроблені високопродуктивні електроліти кадмію̆вання і цинкування, які мають високу розсіюючу здатність, що дозволяє наносити рівномірні по товщині покриття на складнопрофільні вироби. Ряд електролітів захищено авторськими свідоцтвами СРСР (А.С. N 1027290 та А.С. N 1158622) і впроваджено на ВО "Пресмаш" м.Одеса і АО "Машинобудівний завод" м.Чернівці.

На захист виносяться:

- закономірності впливу колоїдних катіонактивних ПАР типу четвертинних амонієвих солей і деяких оксиетильованих ПАР на процес електроосадження кадмію із сульфатного електроліту;

- результати дослідження азот- та сірковмісних ПАР на процес електровідновлення цинку з кислих і слабокислих елктролітів;

- закономірності електроосадження цинкових і кадмієвих покрить в присутності пропонованих композицій ПАР;

- високопрдуктивні малотоксичні електроліти для нанесення цинкових і кадмієвих покрить шляхом електролізу.

Апробація роботи. Результати роботи доповідались на науково-технічному семінарі "Інтенсифікація процесів в гальванотехніці" (Київ, 1992), науково-технічній конференції " Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике" (Пенза, 1991), республіканській науково-технічній конференції "Актуальные эколого-экономические проблемы современной химии. Химия-92" (Самара, 1992), міжгалузевій науково-технічній конференції "Коррозия и защита металлов от коррозии в машиностроении, нефтехимии" (Уфа, 1990), науково-технічній нараді "Совершенствование технологий гальванических покрытий" (Киров, 1989), республіканській конференції "Совершенствование современных электрохимических покрытий и передовой метод внедрения" (Севастополь, 1989), регіональній нараді "Прогрессивные технологические процессы электроосаждения цинка и его сплавов из нецианистых электролитов. Цинк-89 (Куйбышев, 1989), VII Всесоюзной коференции по электрохимии (Черновцы, 1988), республіканській науково-технічній конференції "Теория и практика применения ПАВ при электроосаждении металлов" (Днепропетровск, 1983) та ін.

Конкретний та особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист.

Дисертантом спланована та реалізована основна частина експериментальних досліджень. Одержані результати систематизовані і теоритично обгрунтувані. Проведено промислові випробування і впроваджено в виробництво основні результати роботи.

Методи досліджень. В роботі застосовані такі основні методи досліджень: вольтамперометричні (потенціодинамічний, потенціостатичний, метод стаціонарних поляризаційних кривих), кондуктометричний, оптичні та гравіметричні методи.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списка цитованої літератури, який включає 226 найменувань. Вона викладена на 210 сторінках машинописного тексту і включає 19 таблиць та 59 малюнків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми дослідження, сфор-

мульована мета роботи, її наукова новизна і практична цінність.

У першому розділі приведено стислий огляд літератури, в якому відображено історію розвитку і сучасні уявлення про вплив органічних поверхнево-активних речовин (ПАР) на процеси електровідновлення металів. Дано короткий аналіз факторів, що впливають на адсорбцію ПАР і кінетику процесів електроосадження. Розглянуті основні положення і сучасний стан теорії адсорбційної хімічної поляризації, а також деякі моделі, що описують залежність константи швидкості електрохімічної реакції від адсорбції ПАР. Дається характеристика впливу аніонного складу електроліту на електрохімічні процеси.

Відмічено, що в ряді випадків, особливо далеко від рівноваги, при електроосадженні металів спостерігаються стійкі часові дисипативні структури, які проявляються в періодичній зміні густини струму або потенціалу. Відображені різні точки зору щодо механізму виникнення і існування коливних процесів при електролізі.

Приведені основні властивості і область застосування найбільш масових гальванічних покрить - цинкових і кадмієвих. Дана коротка характеристика сучасним електролітам цинкування і кадмію вання.

В другому розділі приведені об'єкти і методи досліджень. В якості досліджуваних поверхнево-активних добавок в кислі і слабокислі електроліти цинкування і кадмію вання були вибрані катіонактивні моно-, біс- і полічетвертинні амонієві солі і деякі неіоногенні оксиетильовані ПАР, а також ряд інших органічних сполук, молекули яких містять атоми з неподіленими парами електронів - азот і сірку.

Вибір вказаних органічних сполук обумовлений насамперед тим, що деякі з них в перспективі могли б стати потенційними добавками або складовими композицій ПАР в електроліти цинкування і кадмію вання. З цієї точки зору вони володіють необхідним комплексом властивостей: є малотоксичними (належать до III-IV-го класу токсичності), добре розчинні у воді, легко знешкоджуються, а в склад деяких з них входять атоми азоту і сірки, які мають незаділяні пари електронів, що може бути причиною утворення поверхнево-активних комплексів з іонами цинку або кадмію.

Вивчення поверхневої активності досліджуваних ПАР проводились методом Ребіндера. Критична концентрація міцелоутворення

досліджуваних ПАР визначалась по зміні поверхневого натягу, електропровідності, показника заломлення і приведеної в'язкості в залежності від концентрації ПАР. Кінетика електроосадження кадмію і цинку досліджувалась потенціодинамічним, потенціостатичним і термокінетичним методами з використанням потенціостатів П5827 і ПИ-50.1 з програматором ПР-8. Реєстрація поляризаційних кривих здійснювалась за допомогою електронних самописців КСП-4 і ЛКД-04.

Вплив ПАР і їх композицій на зовнішній вигляд кадмієвих і цинкових покрить, на величину робочих густин струму і на РЗЕ визначався в комірках Хула і Херінга-Блюма, а вихід за струмом за допомогою мідного кулонометра. Мікротвердість кадмієвих і цинкових покрить визначали на мікротвердомірі ПМТ-3, а адгезію цинкових і кадмієвих покрить з основним металом - методом згину. Блиск покрить вимірювався по відношенню до баритової пластинки. Корозійні випробування проводились гравіметричним методом.

В третьому розділі подані результати експериментального дослідження стійкості при електроосадженні кадмію з сульфатних розчинів в присутності моно- і бісчетвертинних амонієвих солей, які містять складноефірне угрупування, а також деяких оксиетильованих ПАР; приведені дані про вивчення процесів міцелоутворення в системах з досліджуваними ПАР. Вивчена кінетика процесу електровідновлення іонів кадмію з сірчанокислих розчинів в присутності деяких ПАР. Простежений взаємозв'язок між концентрацією добавки, зниженням коливань і якістю одержуваних покрить.

Згідно адсорбційної теорії збільшення поляризації при електроосадженні металів в присутності ПАР обумовлено їх адсорбцією на поверхні металу. Максимальне гальмування електродних процесів досягається в тому випадку, коли на електроді утворюється суцільна плівка з молекул ПАР. Очевидно, що щільність цієї плівки повинна залежати від концентрації ПАР, стану їх в електроліті, від міжмолекулярної взаємодії ПАР на електроді і з матеріалом електроду, тобто від природи добавки і металу, а також від деяких інших факторів.

Як виявилось в процесі проведених досліджень, моно- і бісчетвертинні солі, а також оксиетильовані ПАР володіють великою поверхневою активністю, що вказує на їх високу адсорбційну здатність.

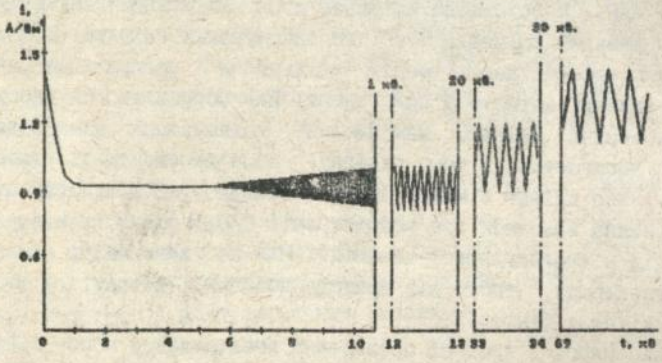
Слід підкреслити, що збільшення числа вуглецевих атомів у

вуглеводневому радикалі, а також кількості метиленових груп між четвертинними атомами азоту в молекулах біочетвертинних амонієвих солей приводить до підвищення їх поверхневої активності. Остання зростає і при переході від моно- до біочетвертинних солей.

Природньо чекати, що присутність даних ПАР в електролітах для нанесення кадмієвих і цинкових покрить буде приводити до сильного гальмування процесів розряду іонів металу.

При дослідженні впливу моно- і біочетвертинних солей на процес електроосадження з розчинів сульфату кадмію в потенціостатичних і потенціодинамічних умовах виявлено існування стійких коливних процесів густини струму. Характер, форма, частота і амплітуда коливань залежать як від концентрації четвертинних амонієвих солей, так і від величини потенціалу кадмієвого електроду і часу електролізу.

У відсутності моно- і біочетвертинних амонієвих солей, а також при їх малій концентрації ($C_{ПАР} < 10^{-5}$ моль/л), коливань густини струму при електроосадженні кадмію не спостерігається. Збільшення концентрації солей (10^{-5} моль/л < $C_{ПАР}$ < $C_{ККМ}$) приводить до появи коливань (мал. 1), які існують в певному інтервалі концентрацій і потенціалів кадмієвого електроду.



Мал.1. Потенціостатична i,t-крива знята при електроосадженні кадмію з 0.1н $CdSO_4$ з добавкою $1.0 \star 10^{-2}$ моль/л моночетвертинної амонійної солі $[C_{14}H_{29}\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}N^+(C_2H_5)_3] \star Cl^-$ при потенціалі φ = -1.0 В.

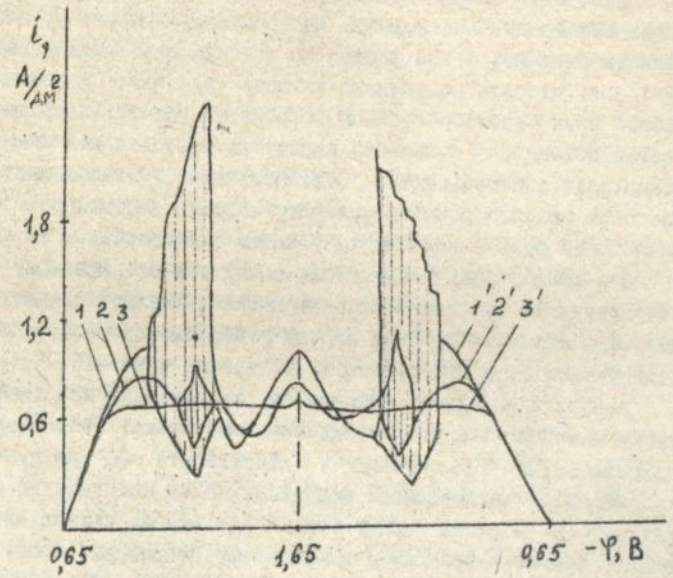
Поява автоколивань уже при малих концентраціях добавок амонієвих солей дозволяє припустити, що при цьому розряд іонів кадмію і адсорбція солей протікають на вільних активних ділянках поверхні електроду. На користь адсорбційного механізму виникнення коливань свідчить і той факт, що досліджувані четвертинні амонійні солі містять поверхнево-активні катіони, максимальна адсорбція яких спостерігається в області потенціалів, що лежать правіше потенціалу нульового заряду кадмію, і в цій же області потенціалів спостерігаються автоколивання. У відсутності добавок амонієвих солей в розчині сульфату кадмію періодичних процесів виявлено не було в жодному із режимів електролізу.

При концентраціях амонійних солей в досліджуваному електроліті рівних їх критичним концентраціям міцелоутворення і вище амплітуда коливань густини струму різко зменшується, частота їх збільшується і, в кінці-кінців, коливання зникають.

Аналогічний ефект виникнення і існування коливань густини струму виявлено і в потенціодинамічному режимі електролізу. На поляризаційних $i,\Delta\varphi$-кривих у відсутності або при дуже низьких концентраціях четвертинних амонійних солей коливань не спостерігається. В області концентрацій до ККМ на потенціодинамічних кривих, знятих в прямому і зворотньому напрямках, спостерігаються коливні процеси, які мають місце або на всій, або тільки на частині падаючої ділянки поляризаційної кривої (мал. 2). При концентраціях четвертинних солей вищих за їх ККМ коливань густини струму на поляризаційних кривих не спострігається. Причому, зростання концентрації ПАР в електроліті в даному випадку приводить до згладжування максимуму і мінімуму падаючої ділянки N-подібної поляризаційної кривої і зменшення граничного дифузійного струму.

При досягненні ККМ і зникненні коливань величина граничного струму майже не змінюється з ростом концентрації ПАР, що вказує на те, що при концентраціях амонійних солей рівних або трохи вищих, ніж їх ККМ, досягається граничний адсорбційний струм, який є границею гальмівної дії адсорбційної плівки ПАР на електродний процес і відповідає максимальному заповненню катодної поверхні молекулами адсорбату. Незначне зменшення граничного адсорбційного струму зі збільшенням концентрації ПАР в міцелярному розчині слід віднести на рахунок додаткового опору, створюваного іонам кадмію орієнтованими біля катодної поверхні дископодібними або

пластинчатими міцелами.

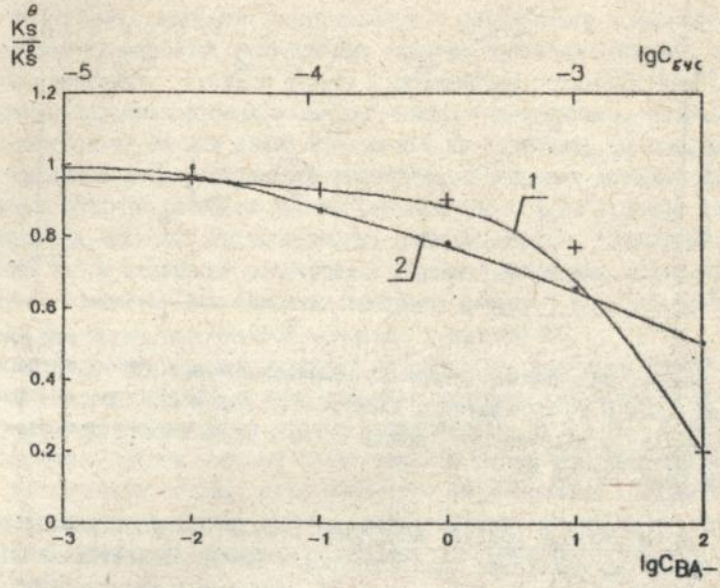


Мал.2. Потенціодинамічні i,Δφ - криві зняті при електроосадженні кадмію в 0.1н розчині $CdSO_4$ в прямому (1-3) і зворотньому (1'-3') напрямках при різних концентраціях моночетвертинної солі $[C_{12}H_{25}\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}N^+(C_2H_5)_3] \star Cl^-$, моль/л: 1,1' - $5\star10^{-4}$; 2,2' - $1\star10^{-2}$; 3,3' - $5\star10^{-2}$. Швидкість розгортки потенціалу 3.3 В/с.

Залежність ступеня гальмування розряду Cd^{2+} від концентрації бісчетвертинної амонієвої солі з вуглеводневим радикалом $-C_{14}H_{29}$ і кількістю метиленових груп, рівною 10 (мал.3) і феноксолу 8-10 (мал.4) підтверджує, що максимальне сповільнення процесу розряду іонів кадмію спостерігається вище їх ККМ, а введення поліелектроліту ВА-2 сумісно з феноксолом 8-10 в сульфатний електроліт зсуває максимум гальмування в бік менших концентрацій феноксолу 8-10.

Враховуючи, що при зникненні коливань в процесі електроосадження кадмію в присутності досліджуваних ПАР відбувається зміна структури кадмієвих покрить від чорних рихлих до світлих

щільних, одержуємо чітку кореляцію: процес міцелоутворення в системі $CdSO_4$ - ПАР - H_2O - зникнення коливного процесу - зміна виду поляризаційної кривої (поява площадки граничного адсорбційного струму) - максимальне сповільнення електродного процесу (максимальна ступінь заповнення катодної поверхні) - зміна якості кадмієвих покрить.

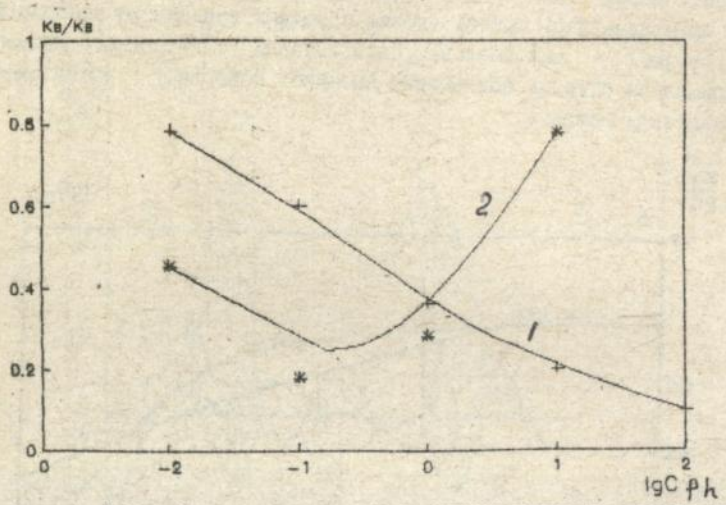


Мал.3. Залежність ступеня гальмування процесу електроосадження кадмію в сульфатному електроліті від концентрації бісчетвертинної амонійної солі $[C_{14}H_{29}\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}N^+(CH_3)_2 \star 2Cl^- \backslash (CH_2)_{10}\text{-}N^+(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_{14}H_{29}]$ (крива 1) і поліелектроліту ВА-2 (крива 2).

Таким чином, на основі вищесказаного можна зробити наступне заключення: якщо добавка колоїдної поверхнево-активної речовини позитивно впливає на якість одержуваних кадмієвих покрить, то оптимальна концентрація цієї добавки в електроліті кадмію вання повинна бути вищою, ніж ККМ даної ПАР в розчині електроліту.

Літературний аналіз електролітів для нанесення кадмієвих і цинкових покрить, в склад яких входять колоїдні ПАР, свідчить

про правильність такого підходу при підборі колоїдних ПАР для розробки нових електролітів кадмію і цинкування.



Мал.4. Залежність ступеня гальмування процесу електроосадження кадмію із сульфатного електроліту від концентрації феноксолу 8-10 у відсутності (крива 1) та в присутності поліелектроліту ВА-2 (крива 2).

В четвертому розділі приведені результати дослідження впливу ряду азотовмісних (поліелектроліт ВА-2, поліетиленполіамін (ПЕПА), тіамінбромід (ТАБ), 4-аміноантипірин і деяких інших) багатофункціональних ПАР як окремо взятих, так і у вигляді композицій на процес і кінетику електроосадження цинку з кислих і слабокислих електролітів.

Оскільки кадмій і цинк близькі за своїми властивостями, то представляло інтерес дослідження впливу добавок, які викликають позитивний вплив в процесі кадміювання, на процес електроосадження цинку. Як виявилось в ході досліджень, добавка поліелектроліту ВА-2 в кислий електроліт цинкування (200-250 г/л $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 40-60 г/л H_2SO_4) приводить до утворення напів-блискучих з піттінгом цинкових покрить, а введення композиції добавок феноксолу 8-10 і поліелектроліту ВА-2, по аналогії з кислим електролітом кадміювання, в електроліт цинкування (200-250 г/л $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 25-30 г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ + 25-30 г/л H_3BO_3) сприяє

одержанню гладких матових покрить тільки при малих густинах струму 0.5-1.0 А/дм^2, причому розсіююча здатність такого електроліту, як і в випадку електроліту з самим поліелектролітом ВА-2, дуже низька.

В зв'язку з цим усі наступні дослідження були проведені з використанням хлористоамонійного електроліту такого складу: 5-50 г/л ZnO + 200-300 г/л NH_4Cl.

Як відомо, компактні грубодисперсні осади цинку в хлористоамонійному електроліті цинкування можна одержати тільки при низьких значеннях густини струму. Збільшення останньої веде до утворення порошкоподібних осадків, часто з дендритами. Добавка поліелектроліту ВА-2 в даний електроліт не приводить до помітного покращення якості цинкового покриття; введення добавки ПЕПА збільшує робочий інтервал густин струмів (до 6 А/дм^2), при яких одержуються матові дрібнозернисті цинкові осадки. Присутність добавки ТАБ у вказаному електроліті сприяє одержанню блискучих цинкових покрить при високих густинах струму (5 - 10 А/дм^2). Однак, при цьому одержуються покриття з піттінгом.

Проте, якщо в досліджуваному електроліті одночасно присутні ПЕПА і ТАБ, то область густин струмів, при яких одержуються рівномірні блискучі покриття значно розширюється (0.5 - 50 А/дм^2), що дозволяє вести процес цинкування в інтенсивнішому режимі.

Дослідження впливу тіамінброміду на кінетичні параметри процесу електроосадження цинку з перхлоратного електроліту проводились потенціодинамічним і методом стаціонарних поляризаційних кривих.

Як встановлено в процесі досліджень, добавка тіамінброміду приводить до незначного гальмування розряду іонів цинку в перхлоратному електроліті і майже на порядок прискорює його в хлористоамонійному, що обумовлено, по всій ймовірності, впливом іонів хлору.

П'ятий розділ присвячений інтенсифікації процесів кадмію-вання і цинкування з кислих та слабокислих електролітів.

Із встановленої нами закономірності, що якщо добавка колоїдної поверхнево-активної речовини позитивно впливає на якість кадмієвих покрить, то оптимальна концентрація її в електроліті повинна бути вищою за її ККМ, а також на основі вивчення впливу ряду ПАР на електроосадження кадмію і цинку з кислих і слабокислих електролітів нами були зроблені спроби розробки малотоксич-

них високопродуктивних безціанистих електролітів кадміювання і цинкування .

Для практичного використання нами було запропоновано кислий електроліт кадміювання з добавкою бісчетвертинної амонієвої солі (декаметилен-1,10-біс(диметилкарбтетрадециклодиметиламоній)-дихлорид) (АС 1027290 СССР).

Не дивлячись на досить високу розсіюючу здатність даного електроліту (до 80% за методом Херінга-Блюма, при густині струму 1-3 А/дм^2), він не знайшов практичного використання, оскільки промисловий випуск вказаної бісчетвертинної солі так і не був налагоджений вітчизняною промисловістю.

У зв'язку з тим, що бісчетвертинні амонійні солі більш суттєво впливають на характер кадмієвих осадків, ніж моночетвертинні, представляло інтерес дослідження впливу четвертинних амонієвих солей з більшою кількістю четвертинних атомів азоту. Вибір катіонного поліелектроліту ВА-2 зумовлений ще й тим, що він - малотоксичний (використовується як коагулянт при очистці природних вод на станціях господарсько-питного водопостачання) і, що не менш важливо, випускається вітчизняною промисловістю.

Сам поліелектроліт ВА-2 в кислому електроліті кадміювання сприяє утворенню гладких рівномірних осадів кадмію в широкому інтервалі густин струму (0.5 - 10 А/дм^2), однак осади при цьому покриті світлокоричневою плівкою, яка легко знімається в електролітах освітлення і пасивації.

В залежності від будови молекул добавки індивідуальних оксиетильованих ПАР, зокрема феноксолу 8-10, синтанолу ДС-10, феноксолу ВИС-15, в стандартний електроліт кадміювання, взяті в концентраціях вищих їх ККМ, сприяють одержанню світлих, середнього зерна кристалічних осадків кадмію також в досить широкому інтервалі густин струму.

Композиції добавок, що містять катіонний поліелектроліт ВА-2 і одну із вказаних оксиетильованих ПАР приводять до утворення світлих рівномірних дрібнокристалічних, а в деяких випадках - блискучих кадмієвих покрить в широкому інтервалі густин струму.

Для знаходження оптимального складу і умов експлуатації електролітів кадміювання з переліченими композиціями ПАР проведені дослідження технологічних характеристик (інтервалу робочих густин струму, величин кроючої та розсіюючої здатності, виходу

за струмом і швидкості осадження) в залежності від густини струму і концентрації добавок в електролітах. Крім цього визначені деякі фізико-механічні (мікротвердість, зчеплення з основою, пористість) і корозійні властивості кадмієвих покрить, одержаних з даних електролітів в залежності від концентрації добавок і умов електролізу.

На основі проведених досліджень пропонуються для промислової експлуатації взамін ціанистих і кислих фенольних, як найбільш поширених в гальванічній практиці, три малотоксичні високопродуктивні електроліти кадмію вання (табл.1.).

Кадмієві покриття одержані з електроліту, що містить добавку фенокосолу 8-10, успішно витримали кліматичні випробування на ВО "Іскра" м. Запоріжжя, а сам електроліт впроваджений на ВО "Прес-маш" м. Одеса і АО "Чернівецький машинобудівний завод" м. Чернівці.

Таблиця 1.

Склад електролітів кадмію вання, умови і основні технологічні параметри електролізу.

Компоненти, умови і основні технологічні параметри електролізу	N електроліту		
	1	2	3
Кадмій сірчанокислий, г/л	40-60	40-60	40-60
Кислота сірчана (ρ=1.84 г/см^3), г/л	40-60	40-60	40-60
Натрій сірчанокислий, г/л	40-60	40-60	40-60
Фенокосол 8-10, г/л	2-10	-	-
Синтанол ДС-10, г/л	-	2-10	-
Фенокосол ВИС-15, г/л	-	-	5-25
Поліелектроліт ВА-2, г/л	2-10	2-10	2-10
pH	до 0.5	до 0.5	до 0.5
Температура ^{0}C	15-30	15-30	15-30
$i_к$, А/дм^2	0.5-15	0.5-10	0.5-6
Вихід за струмом, %	95-40	100-37	100-49
Швидкість осадження, мкм/хв	до 1.3	до 1	до 0.8
РЗЕ, % (по Херінгу-Блюму)	80-60	80-40	80-45

На основі проведених досліджень по впливу азотовмісних і деяких інших ПАР на процес і кінетику розряду іонів цинку, а також досліджень проведених в комірці Хулла, нами пропонується композиція добавок, в присутності якої одержуються блискучі цинкові покриття в низько-концентрованому аміакатному електроліті в широких межах густини струму.

Оптимізація складу електроліту і режиму його роботи по основних технологічних параметрах (вихід за струмом, швидкість осадження, розсіюча здатність) і фізико-механічним властивостям цинкових покрить (блиск, мікротвердість, зчеплення з основою) дала можливість рекомендувати для промислового опробування низькоконцентрований по цинку аміакатний електроліт наступного складу, г/л:

Цинку оксид - 5-15; Оптимальна густина струму - 1-20 А/дм^2;
Амонію хлорид - 240-260; Температура електроліту - 20-40 ^{0}С;
Добавки А - 10-15 мл; pH електроліту - 5-8;
В - 5-10 мл; Швидкість осадження металу:
С - 2-4 мл; при 1 А/дм^2 -- 0.18 мкм/хв.
20 А/дм^2 -- 1.80 мкм/хв.,

який дозволяє наносити рівномірні блискучі цинкові покриття на деталі складної конфігурації і може бути використаний взамін ціанистих електролітів цинкування.

Запропоновано метод електрокорекції електроліту. Електроліт впроваджено на АО "Чернівецький машзавод" м.Чернівці.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при електроосадженні з розчинів сірчанокислого кадмію в присутності четвертинних амонієвих солей з числом атомів вуглецю C_{10} - C_{16}, які містять складноефірне угрупування, а також деяких оксиетильованих ПАР при підкисленні утворюються часові дисипативні структури, які проявляються в періодичній зміні густини струму або катодного потенціалу.

2. Визначені області потенціалів і концентрацій добавок ПАР, при яких мають місце коливання густини струму. Встановлено, що область коливань в потенціостатичних умовах відповідає області потенціалів падаючої ділянки поляризаційних кривих. Побудова-

ні біфуркаційні діаграми.

3. Встановлено існування кореляції між виникненням коливань, критичною концентрацією міцелоутворення ПАР, граничним адсорбційним струмом і якістю кадмієвих покрить. Показано, що якщо добавка колоїдної поверхнево-активної речовини позитивно впливає на якість кадмієвого покриття, то оптимальна її концентрація в електроліті повинна бути вища за її критичну концентрацію міцелоутворення.

4. Показано, що досліджувані ПАР в процесі електровідновлення кадмію з сульфатного електроліту діють як інгібітори. Максимальна ступінь гальмування процесу розряду іонів кадмію спостерігається при концентраціях вищих за їх ККМ.

5. Розроблені чотири малотоксичні високопродуктивні кислі електроліти кадміювання, які володіють підвищеною розсіюючою здатністю /А.С. СРСР N1027290, А.С. СРСР N1158622/. Визначені основні фізико-механічні і корозійні властивості отриманих покрить. Відпрацьовані методи усунення можливих основних неполадок при експлуатації електролітів. Один з варіантів електролітів впроваджений в виробництво.

6. Досліджено вплив тіамінброміду і поліетиленполіаміну на процес і кінетику електроосадження цинку в перхлоратному та аміакатному електролітах. Присутність даних добавок приводить до значної інтенсифікації процесу цинкування з кислих і аміакатних електролітів, що пояснюється одночасним розрядом іонів цинку і стабілізованих поліетиленполіаміном колоїдних частинок оксидних/гідроксидних сполук цинку.

7. Запропоновано малотоксичний високопродуктивний низькоконцентрований по цинку аміакатний електроліт блискучого цинкування, який володіє високою розсіюючою здатністю, що дозволяє наносити рівномірні по товщині цинкові покриття на деталі складної конфігурації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ У НАСТУПНИХ РОБОТАХ

1. Лопушанская А.И., Маркова С.В., Остапова Л.П., Негрич В.В., Олийник Т.Н., Удовицкая В.В. Переодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии аммониевых бисчетвертичных солей.// Электрохимия. - 1976. - т.12, вып.10. - с.1528-1532.

2. Маркова С.В., Остапова Л.П., Олийник Т.Н. О взаимосвязи строения и свойств ионогенных мицеллообразующих ПАВ с устойчи-

востью процессов на границе твердая заряженная поверхность - раствор. // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ: Тез. докл. Респ. конф. - Донецк, 1981. - с.100.

3. АС 1027290 СССР, МКИ С25Д 3/26. Электролит кадмирования. Маркова С.В., Лопушанская А.И., Олийник Т.Н., Остапова Л.П. Удовицкая В.В. В.И. N25, 1983.

4. Маркова С.В., Олийник Т.Н., Остапова Л.П., Лебединцева И.А. Особенности переходных процессов при электроосаждении кадмия из сернокислых растворов в присутствии аммониевой моночетвертичной соли $[(C_2H_5)_3N^+CH_2COOC_{12}H_{23}]Cl^-$./ Ред. журн. "Электрохимия" АН СССР. - М.: 1984 - 15с., - Деп. в ВИНИТИ N4988-84.

5. Маркова С.В., Олийник Т.Н., Остапова Л.П. О взаимосвязи особенностей переходных процессов, характера поляризационных кривых и качества осадка при электроосаждении кадмия из растворов с ПАВ.// Развитие и применение полярографии и родственных методов. Тез. докл. VIII Всес. совещ. по полярографии. - Днепропетровск, 1984. - с.125-126.

6. АС 1158622 СССР, МКИ С25Д 3/26. Электролит кадмирования. Маркова С.В., Олийник Т.Н., Лопушанская А.И., Мойсеенко С.Н., Кулиш В.Д., Саламаха С.М. В.И. N20, 1985.

7. Нечипорук В.В., Олийник Т.Н. О влиянии некоторых азотсодержащих ПАВ на кинетику электровосстановления цинка. / Материалы VII Всесоюзной конференции по электрохимии. - Черновцы. -1988.- Т.1.- С.195-196.

8. Олийник Т.Н., Негрич В.В. Осаждение кадмия из сульфатного электролита в присутствии некоторых ПАВ. / Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии.- Черновцы.- 1988.- Т.1.- С.210.

9. Олийник Т.Н., Умнова З.В., Негрич В.В. О влиянии некоторых технических ПАВ на электроосаждение кадмия из сернокислого электролита. / Материалы конференции "Совершенствование прогрессивных видов электрохимических покрытий и передовой опыт внедрения".- Севастополь.- 1989.- С.52.

10. Олийник Т.Н., Нечипорук В.В., Умнова З.В. Электроосаждение цинка и кадмия из нецианистых электролитов. / Мат. н.-т. конф. Современные проблемы коррозии и защиты металлов от коррозии в народном хозяйстве. Уфа. 1990.- С. 33.

11. Нечипорук В.В., Олийник Т.Н. Электроосаждение цинка в присутствии добавки ЧГУ-III. / Респ.семинар "Прогрессивные

техн.процессы электроосаждения цинка и его сплавов из нецианистых электролитов". Цинк-92.- Самара.- 1992.- С.21.

12. Нечипорук В.В., Олийник Т.Н., Умнова З.В. Интенсификация процесса электроосаждения цинка из аммиакатного электролита цинкования. / Тез. докл. научн.-техн. семинара "Интенсификация процессов в гальванотехнике".- Киев.: Знание.- 1992.- С.35-36

13. Олійник Т.М., Нечипорук В.В., Умнова З.В. Малотоксичний електроліт блискучого цинкування. / Міжнародна наукова конф. Навколишнє середовище і здоров'я.- Чернівці.- 1993.- С.293.

14. Олийник Т.Н., Нечипорук В.В., Умнова З.В. Ресурсосберегающая технология блестящего цинкования. / Тези доп. 1 Українського електрохімічного з'їзду.- Київ.- 1995.- С.157.

RESUME

Oliynyk T.M. Electrodeposition of zink and cadmium at nightrogen containing and Oxidousethelen surface-active substances. Dissertation is nominated for scientific degree of candidate of chemical science on specialiti 02.00.04 - physical chemistry. Chernovtsy State Universiti. Chernovtsy. 1996.

12 research papers and 2 author's certificats, reflecting the investigation of a number of guarternary oxidousethelen and other surface active substances and their compositions on the electrodepositing processes of cadmium and zink are presented Kinetic of ionic discharding processes of of zink and cadmium from acidions and lowacidions electrolites at the presence of some surface-active substances; has been studied and different possibilities of zink and cadmiumsurface formation have been shown. Highly efficient composition of and the usage conditions of ecologically safe electrolites for the formation of zink and cadmium surfaces were worked out on the base of technological parameters determination of these electrolytes a number of physical, mechanical and corrosion - resistance propertics of zink and cadmium surfaces.

АННОТАЦИЯ

Олийник Т.Н. Электроосаждение цинка и кадмия в присутствии некоторых азотсодержащих и оксиэтилированных поверхностно-активных веществ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия.

Черновицкий государственный университет. Черновцы. 1998.

Защищается 12 научных работ и 2 авторских свидетельства, в которых отражены результаты исследования влияния ряда четвертичных, оксиэтилированных и некоторых других ПАВ, а также их композиций на процессы электроосаждения кадмия и цинка. Изучена кинетика процессов разряда ионов цинка и кадмия из кислых и слабокислых электролитов в присутствии некоторых из исследуемых ПАВ; показана возможность интенсификации процессов кадмирования и цинкования. На основании определения основных технологических параметров электролитов, ряда физико-механических и коррозионных свойств цинковых и кадмиевых покрытий проведена оптимизация состава и режимов эксплуатации разработанных экологически приемлемых высокопроизводительных электролитов цинкования и кадмирования.

Ключові слова:

цинк; кадмій; азотовмісні, оксиетильовані поверхнево-активні речовини; часові дисипативні структури; коливання; критична концентрація міцелоутворення.

Підписано до друку 22.11.96.
Формат 60x84/16.Папір друкарський.
Друк офсетний. Ум.друк.арк. 1,1.
Обл.-вид. арк. 1,1. Тираж 100 прим.
Зам. 361

Друкарня видавництва "Рута" Чернівецького держуніверситету
274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2

Ав 36.200