

УДК 621.357.7:546.48

### ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КАДМИЯ (II) ИЗ ТРИЛОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В. С. Кублановский, К. И. Литовченко, В. Н. Никитенко,  
Э. А. Стезерянский, Н. А. Шваб

Импульсные режимы электролиза [1—3] позволяют улучшить микрорассеивающую и кроющую способность электролита, уменьшить пористость покрытия, внутренние напряжения, увеличить прочность сцепления его с основой, повысить микротвердость покрытия, наносить покрытия на сложнопрофилированные поверхности и плохопроводящие основы, например полупроводники [4—9]. Использование импульсного тока позволяет также улучшить различные свойства получаемых осадков, например кристаллическую структуру, ковкость, блеск [10]. Равномерность распределения металла при электроосаждении на импульсном токе выше, а выход по току меньше, чем при проведении процесса на постоянном токе [6, 11]. Повышение скорости осаждения покрытия при использовании импульсных режимов электролиза невозможно [4]. Однако этот недостаток может быть устранен при применении пульсирующего тока, получаемого наложением импульсного тока на постоянный [12]. Такое наложение позволяет увеличить микрорассеивающую и кроющую способность электролита, скорость осаждения, получать равномерные мелкокристаллические покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами [3, 5, 13].

Применение в гальванотехнике пульсирующего тока затруднено отсутствием промышленных импульсных источников питания и сложностью расчетов параметров пульсирующего тока, для которых необходима сложная вычислительная техника [14, 15].

В данной работе предложен упрощенный метод расчета параметров пульсирующего тока и показана его применимость на примере электроосаждения кадмия (II) из трилонатных электролитов. Структуру и качество гальванического покрытия определяют числом зародышей кристаллов и условиями их роста. Количество зародышей пропорционально перенапряжению или плотности тока. Однако применение высоких плотностей тока при длительном электролизе способствует образованию рыхлых, губчатых осадков. Невысокие плотности тока, используемые обычно в гальванотехнике, позволяют получать неравномерные крупнокристаллические покрытия, обладающие малой микротвердостью. Применение катодных импульсов тока большой амплитуды и малой продолжительности способствует образованию большого числа зародышей кристаллов, дальнейший рост которых должен происходить при рабочих плотностях тока. Продолжительность импульса тока при этом должна быть такой, чтобы не достигался нестационарный предельный диффузионный ток.

Для линейного импульса тока [16]

$$i(\tau) = \beta\tau, \quad (1)$$

где  $\beta$  — скорость нарастания плотности тока,  $\text{A}/\text{дм}^2\cdot\text{с}$ , продолжительность импульса  $\tau$  можно выразить уравнением

$$\tau = \frac{9\pi \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot D \cdot c_0^2}{16i_m^2}, \quad (2)$$

$i_m$  — максимальная плотность тока линейного импульса.

Если импульс тока имеет прямоугольную форму, то его продолжительность должна быть меньше или равна переходному времени  $\tau$  [17]:

$$\tau \leq \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot \pi D \cdot c_0^2}{4i^2}, \quad (3)$$

то есть времени, за которое концентрация ионов металла у поверхности электрода становится равной нулю.

Если предположить, что коэффициенты диффузии ионов металлов отличаются друг от друга меньше чем на порядок и равны приблизительно  $1 \cdot 10^{-7}$  дм<sup>2</sup>/с, то уравнение (2) для двухвалентных металлов можно записать в виде

$$\tau = 6,5 \cdot 10^3 \cdot c_0^2 \cdot i^{-2}, \quad (4)$$

а уравнение (3) —

$$\tau \leq 3 \cdot 10^3 \cdot c_0^2 \cdot i^{-2}. \quad (5)$$

Как видно из приведенных уравнений, продолжительность импульса является функцией плотности тока в импульсе, концентрации ионов металла в объеме электролита и формы импульса. Чем выше плотность тока в импульсе, тем меньше должна быть длительность импульса тока.

В случае применения импульсов тока любой формы вместо длительности импульса  $\tau$  можно использовать величину эффективной длительности импульса  $\tau_{\text{эфф}}$ , которая может быть определена по уравнению

$$\tau_{\text{эфф}} = \frac{1}{i_m} \int_0^T i(\tau) d\tau. \quad (6)$$

В связи со сложностью учета всех электрохимических параметров системы электрод — электролит расчет продолжительности паузы между импульсами затруднен. В частности, сложно учесть ток, идущий на заряжение емкости двойного слоя, который зависит от материала электродов, состава электролита, температуры и др. Известно, что при малой длительности паузы, то есть при высокой частоте следования импульсов, импульс тока сглаживается двойным электрическим слоем и, следовательно, осаждение металла ведется фактически на постоянном токе, в то время как общий ток остается импульсным [18]. Это приводит к значительному расходу электричества на нефарадеевские процессы. Длительность пауз между импульсами зависит от природы выделяемого металла и состава электролита. Например, при нанесении меди из этилендиаминового электролита оптимальная длительность паузы составляет 20 мс [19], а при выделении цинка из цианистых электролитов — 0,1 мс [20].

Подбирая длительность паузы при электролизе в промышленной гальванической ванне, надо учитывать, что при малой продолжительности паузы возможна пассивация анодов, которая может привести к изменению состава электролита. Таким образом, длительность паузы между импульсами удобнее всего подбирать опытным путем.

При расчете по уравнению (5) параметров пульсирующего тока, получаемого наложением импульсного тока прямоугольной формы на постоянный, необходимо учитывать поправку на постоянный ток ( $i_{\text{пульс}} = i_{\text{имп}} + i_{\text{пост}}$ ). Соотношение (5) использовано нами для расчета параметров импульсного электролиза при кадмировании из трилонатного электролита, содержащего (г/л): сульфата кадмия 75, трилона Б 120, едкого кали 35.

Для приготовления электролита применяли реактивы марки «ч. д. а.». Электролиз проводили при температуре электролита 20° в течение 30 мин на постоянном токе плотностью 1—2 А/дм<sup>2</sup> и пульсирующим токе со следующими параметрами: плотность прямоугольных импульсов тока 12,5—100 А/дм<sup>2</sup>, длительность импульса 0,002—1,0 с; длительность паузы 2,5—10 мин; плотность постоянного тока 1—2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Электролитический кадмий наносили на образцы из стали З размером  $5 \times 3 \times 0,1$  см<sup>2</sup>, а также на внутреннюю поверхность стальной трубы длиной 10 см и внутренним диаметром 0,8 см. Перед нанесением покрытия образцы подготавливали известным способом.

Качество покрытий определяли визуально. Микротвердость поверхности измеряли прибором ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине между противолежащими гранями  $136^\circ$  под нагрузкой 20 г. Выход кадмия по току

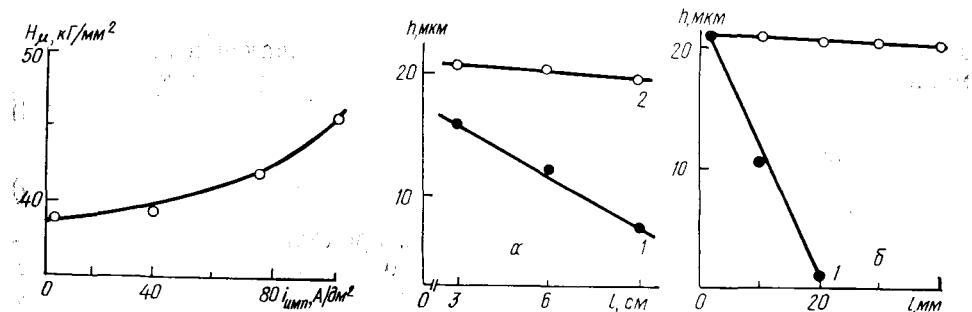


Рис. 1. Зависимость микротвердости кадмиевых покрытий от величины импульса тока.

Рис. 2. Изменение толщины кадмиевых покрытий, нанесенных на постоянном (1) и пульсирующем токе (2): а — катоды, расположенные на различных расстояниях от анода; б — на внутренней поверхности трубы Ø 0,8 см.

в зависимости от условий электролиза определяли с помощью медного кулонометра. О влиянии параметров постоянного и пульсирующего тока на равномерность кадмиевых покрытий судили по зависимости их толщины от расстояния между электродами, а также от глубины наложения покрытия на внутреннюю поверхность сквозного отверстия стальной трубы диаметром 0,8 см и длиной 10 см. Результаты экспериментальных данных и параметры пульсирующего тока приведены в таблице. Выход кадмия по току в импульсном режиме электролиза составляет 95—99 %. Оптимальная величина промежутка между импульсами 5—10 мин, а продолжительность импульса 0,01—0,1 с.

Зависимость микротвердости кадмиевого покрытия от плотности тока в импульсе представлена на рис. 1, из которого видно, что с увеличением плотности тока в импульсе повышается микротвердость покрытия. При электроосаждении кадмия (II) из трилонатного электролита

Влияние параметров постоянного и пульсирующего тока на выход кадмия по току и качество покрытий, полученных в трилонатном электролите

$i_{\text{пост}}$ A/dm <sup>2</sup>	$i_{\text{имп}}$ A/dm <sup>2</sup>	$\tau_{\text{имп}}$ , с	$\tau_{\text{пауз}}$ , мин	Выход, %	Покрытие
1,0	40	0,1	7,5	99,2	Светлое, мелкокристаллическое
1,5	40	0,1	5,0	97,4	То же
1,5	40	0,1	2,5	99,0	Серое
1,5	12,5	1,0	7,5	95,0	Светлое, мелкокристаллическое
1,5	12,5	1,0	5,0	95,0	То же
1,5	12,5	1,0	2,5	98,7	Серое
2,0	12,5	1,0	2,5	97,4	Светлое, мелкокристаллическое
2,0	40	0,1	2,5	98,0	Серое
2,0	40	0,1	7,5	97,5	Светлое, мелкокристаллическое
2,5	40	0,1	7,5	97,9	То же
1,0	100	$2 \cdot 10^{-3}$	10	97,5	»
2,0	75	$4 \cdot 10^{-3}$	7,5	98,1	»
1,0	—	—	—	98,0	»
2,0	—	—	—	97,5	Серое

ролита на постоянном токе микротвердость покрытий равна 226—235 МПа.

При электролизе на постоянном токе толщина кадмиевого покрытия в значительной степени зависит от расстояния между катодом и анодом. Так, при разнице расстояний в 9 см толщина покрытия, как следует из рис. 2, а (кривая 1), отличается на 50 % по сравнению с толщиной покрытия, полученного при  $l=3$  см. Применение пульсирующего тока позволяет, как видно из рис. 2, получать равномерные по толщине кадмиевые покрытия, в том числе и на внутренних отверстиях стальных изделий. Скорости нанесения кадмиевых покрытий на постоянном и пульсирующем токе равны 0,4—0,8 и 0,8—1,0 мкм/мин соответственно.

Поскольку при использовании защитных кадмиевых покрытий коррозионная стойкость изделия определяется минимально допустимой толщиной защитного слоя, то сближение минимальной и максимальной толщины покрытия путем нанесения равномерных по толщине покрытий на сложнопрофилированные поверхности позволит уменьшить расход электролитического кадмия, а также интенсифицировать процесс кадмирования из трилонатного электролита.

Таким образом, применение импульсного режима электролиза (регулирование длительности импульса, его величины, промежутка между импульсами) позволяет получать качественные (мелкокристаллические, плотные, равномерные по толщине) кадмиевые покрытия повышенной микротвердости.

1. *Ibl N. Zur Kenntnis der Metallabscheidung mittels Pulselektrolyse.—Metalloberfläche*, 1979, 33, N 2, S. 51—59.
2. *Ibl N. Some theoretical aspects of pulse electrolysis.—Surface Technol.*, 1980, 10, N 2, p. 81—104.
3. *Electrodéposition par impulsions de courant / J. Cl. Puijpe, N. Ibl, H. Angerer. H. J. Schenk.—Oberfläche Surface*, 1979, 20, N 4, p. 77—85.
4. *Knödler A. Galvanische Metallabscheidung mit dem Pulse — Plating — Verfahren.—Draht*, 1980, 31, N 5, S. 363—364.
5. *Puijpe J. Cl., Ibl N. The morphology of pulse-plated deposits.—Plat. and Surface Finish.*, 1980, 67, N 6, p. 68—72.
6. *Wang Y. Y., Tung C. S., Wan C. C. Application of pulsed current to gold plating.—Metal. Finish.*, 1980, 78, N 9, p. 21—25.
7. *Пат. 51-52457 (Япония). Нанесение гальванических покрытий / Иноуэ Киёси.—Опубл. 11.11.77.*
8. *Ng H. K., Tseung A. C. C., Hibbert D. B. Deposition of copper in cylindrical pores by a pulse plating technique.—J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, N 5, p. 1034—1041.
9. *Иванова З. К., Фомичев В. Т., Озеров А. М. Физико-механические свойства покрытия сплавом кадмий—олово, полученного при интенсифицированном стационарном и нестационарном электрических режимах.—В кн.: Интенсификация технологических процессов при осаждении металлов и сплавов. М.: МДНТП, 1977, с. 88—92.*
10. *Puijpe J. Cl., Ibl N. Placage de métaux par impulsions de courant.—Oberfläche Surface*, 1977, 18, N 8, p. 205—207.
11. *Mechanism of surface film formation in pulsating current metal electrodeposition / K. I. Popov, M. D. Spasojević, M. D. Maksimović, I. S. Bošković.—Глас. Хем. друшт. Београд*, 1980, 45, N 1/2, p. 154.
12. *А. с. 398700 (СССР). Способ электролитического хромирования / В. Н. Нудыга, В. И. Тюхалов, Н. Е. Кудрявцева.—Опубл. в Б. И., 1973, № 38.*
13. *Chablais Jean, Gloria Jean-Michel. Le pulse plating.—Trait. surface*, 1979, 29, N 170, p. 27—33.
14. *Слободянник С. А., Рудой В. М., Самойленко В. И. Программа на ФОРТРАН IV для расчета параметров нестационарного электролиза при заданном обеднении приэлектродного слоя.—Свердловск, 1979.—26 с.—Рукопись деп. в НИИТЭХИМ 15 01.86, № 86 хр-80.*
15. *Костин Н. А. Системный анализ процессов нестационарного электролиза.—Электрохимия*, 1980, 16, № 10, с. 1506—1511.
16. *Hoffmann H., Jaenicke W. Chronopotentiometrie mit sägezahnformigen Stromimpulsen.—Z. analyt. Chem.*, 1962, 186, N 1, S. 93—102.
17. *Делахай П. Новые приборы и методы в электрохимии.—М.: Изд-во иностр. лит.*, 1957.—512 с.
18. *Maksimović M. D., Zečević S. K., Oacakoljić B. M. The of double layer capacity on pulsating current metal electrodeposition.—Глас. Хем. друшт. Београд*, 1980, 45, N 1/2, p. 153.

19. Костин Н. А., Заблудовский В. А., Абдулин В. С. Влияние импульсного тока на электроосаждение меди из этилендиаминового электролита.— В кн.: Современные методы нанесения гальванических и химических покрытий. М.: МДНТП, 1979, с. 101—105.
20. Paatsch W. Zinkabscheidung durch Pulse — Plating.— Galvanotechnik, 1980, 71, N 2, S. 107—111.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,  
Киев

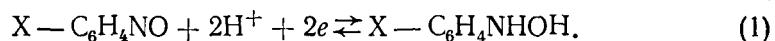
Поступила 12.06.84

УДК 547.555+547.567.5

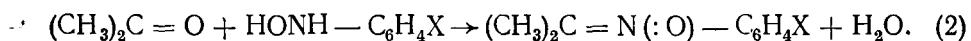
## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ АРИЛГИДРООКСИЛАМИН — НИТРОЗОАРЕН

В. В. Белов, С. И. Бурмистров, К. С. Бурмистров

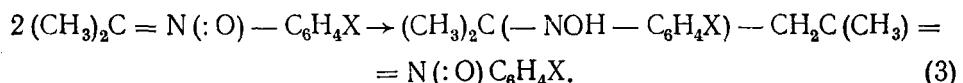
Опубликована лишь одна работа [1] по потенциометрическому определению окислительно-восстановительных (OB) потенциалов систем нитрозоарен ( $X-C_6H_4NO$ ) — арилгидроксиламин ( $X-C_6H_4NHOH$ ):



Определения проведены титрованием растворов нитрозоаренов в 0,1 M соляной кислоте в 50 %-ном водном ацетоне титан (III)-хлоридом. По нашему мнению, значения OB-потенциалов, определенные этим методом, являются недостаточно надежными из-за неудачного выбора растворителя (ацетона), который, подобно другим карбонильным соединениям, реагирует с арилгидроксиламинами, образуя нитроны:



Отмечено, что при длительном хранении раствора фенилгидроксиламина в ацетоне выделяются кристаллы 2-фенилгидроксиламино-4-(фенил-N-оксиоимино)-2-метилпентана [2, 3], то есть реакция (2) проходит весьма медленно. Однако следует полагать, что медленной реакцией является конденсация первоначально образующегося нитрона ацетона в продукт алдолизации («димер» нитрона):



Реакция (2) в условиях титрования проходит значительно быстрее в результате сильного катализитического действия водород-ионов в реакциях отщепления воды, поскольку концентрация ионов водорода взята высокой (0,1 M) [1].

О возможности осложнения реакции (1) из-за условий ее проведения свидетельствует низкий коэффициент корреляции OB-потенциалов, взятых из работы [1] для системы нитрозоарен — арилгидроксиламин, со значениями  $\sigma_n$ -констант Гамметта:

$$E = 0,068 (\pm 0,005) \sigma + 0,575 (\pm 0,02) B; \quad r = 0,894, \quad n = 5. \quad (4)$$

Если же включить данные работы [1] для метазамещенных, то коэффициент корреляции оказывается еще ниже:

$$E = 0,048 (\pm 0,004) \sigma + 0,573 (\pm 0,014) B; \quad r = 0,779. \quad (5)$$

Позднее было проведено полярографическое определение потенциалов полуволн восстановления нитрозоаренов на ртутном капельном электроде также в 50 %-ном водном ацетоне в буферном растворе с