

ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ПОРИСТОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Горницкий И. В., Буркат Г. К.

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», Санкт-Петербург, Россия (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26), e-mail: ivan541@rambler.ru

Широкое распространение никелевых покрытий в гальванотехнике объясняется хорошими физико-химическими свойствами никеля. Благодаря склонности к пассивированию никелевые покрытия устойчивы в атмосферном воздухе, в растворах щелочей и некоторых кислот. Никель более электроотрицателен, чем железо и поэтому не обеспечивает хорошей его защиты от коррозии, т.к. обладает большой пористостью. Использование различных блескообразующих добавок позволяет значительно улучшить это свойство – снизить пористость покрытий, но использование блескообразующих композиций вызывает сильное увеличение внутренних напряжений. Применение добавок нового поколения, наноуглеродных позволяет значительно улучшать физико-механические свойства. В данной работе исследованы добавки ДНА-ТАН и АСМ и АШ. Первая и третья добавки обладают поверхностно-активными свойствами, вторая является добавкой статического синтеза и является только композиционной добавкой с малой величиной зерна (~100-300 нм). Использование наноуглеродных добавок в электролитах оправдано и с экологической точки зрения, так как они не обладают какими-либо отравляющими свойствами; они достаточно легко анализируются и регенерируются.

Ключевые слова: никелевые покрытия, гальванотехника, наноалмазы.

THE INFLUENCE OF NANODIAMONDS ON THE POROSITY OF NICKEL COVERINGS

Gornitskiy I. V., Burkat G. K.

St Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, Russia (190013, Saint-Petersburg, Moskovskiy pr., 26), e-mail: ivan541@rambler.ru

The wide circulation of nickel coverings in galvanotechnics speaks good physical and chemical properties of nickel. Thanks to propensity to become passive, nickel coverings are steady in atmospheric air, in solutions of alkalis and some acids. Nickel is more electronegative, than iron and consequently does not provide its good protection against corrosion as so possesses the big porosity. Use various shine-combinative additives allows to improve considerably this property – to lower porosity of coverings, but using shine-combinative compositions causes strong increase in internal pressure. Application of additives of new generation, such as nanodiamonds, allows to improve physicomachanical properties considerably. In this work additives UDA-TAN and ASM and ASh are investigated. The first additive possesses the surface-active properties, the second is the additive of static synthesis and is only the composite additive with small size of grain (~100-300 nm). Use nanodiamond additives in electrolits is justified and from the ecological point of view as they do not possess any poisoning properties; they are easily enough analyzed and recycled.

Key words: nickel coverings, galvanotechnics, nanodiamonds.

Введение

Никель – серебристо-белый металл, ковкий и пластичный, хорошо полируется до зеркального блеска. В атмосферных условиях никель покрывается прозрачной оксидной плёнкой, которая пассивирует его поверхность, но, несмотря на хорошие физико-химические свойства, никелевые покрытия чрезвычайно пористы и соответственно плохо защищают от коррозии основной металл. В практике гальваностегии наибольшее распространение получили сернокислые электролиты. Большая часть современных электролитов для никелирования представляет собой разновидность электролита Уоттса [5].

которые содержатся в ней в большом количестве и придают ей дополнительные поверхностно-активные свойства [3].

Были сделаны микрофотографии поверхности никелевых покрытий из электролитов с добавками и без добавок. На этих микрофотографиях отчетливо видно, что нанокремниевые добавки положительно влияют на морфологию покрытий, делая их более равномерными и менее пористыми. Также было показано, что добавки придают электролиту никелирования великолепные микрорассеивающие (выравнивающие) свойства, что отчетливо видно на рис. 1.

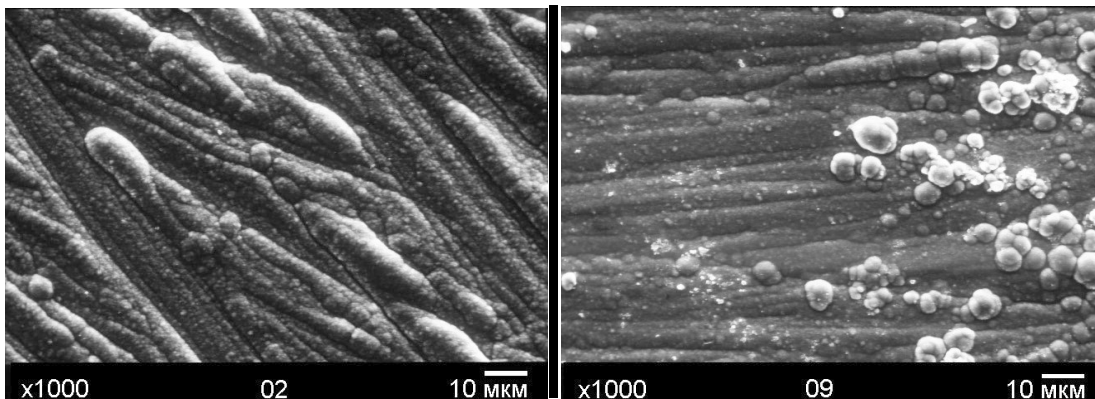


Рисунок 1. Сравнение поверхности никелевых покрытий из электролита без добавок (слева) и из электролита с добавкой 5 г/л АШ (справа)

Таким образом, было оценено влияние добавок на структуру покрытия, и косвенно оценена пористость покрытий. В цифровых же значениях пористость возможно оценить методом анодных поляризационных кривых. Данный метод подробно описан и неоднократно применялся для определения пористости покрытий [2]. Для оценки пористости этим методом подбирается раствор, в котором покрытие не растворяется, а растворяется только основа. В качестве такого раствора использовали 0,1 н раствор роданида калия (KCNS).

На снятых анодных поляризационных кривых выбирается потенциал, при котором сталь растворяется, а никелевое покрытие находится в пассивном состоянии. Поляризационные кривые представлены на рисунке 2.

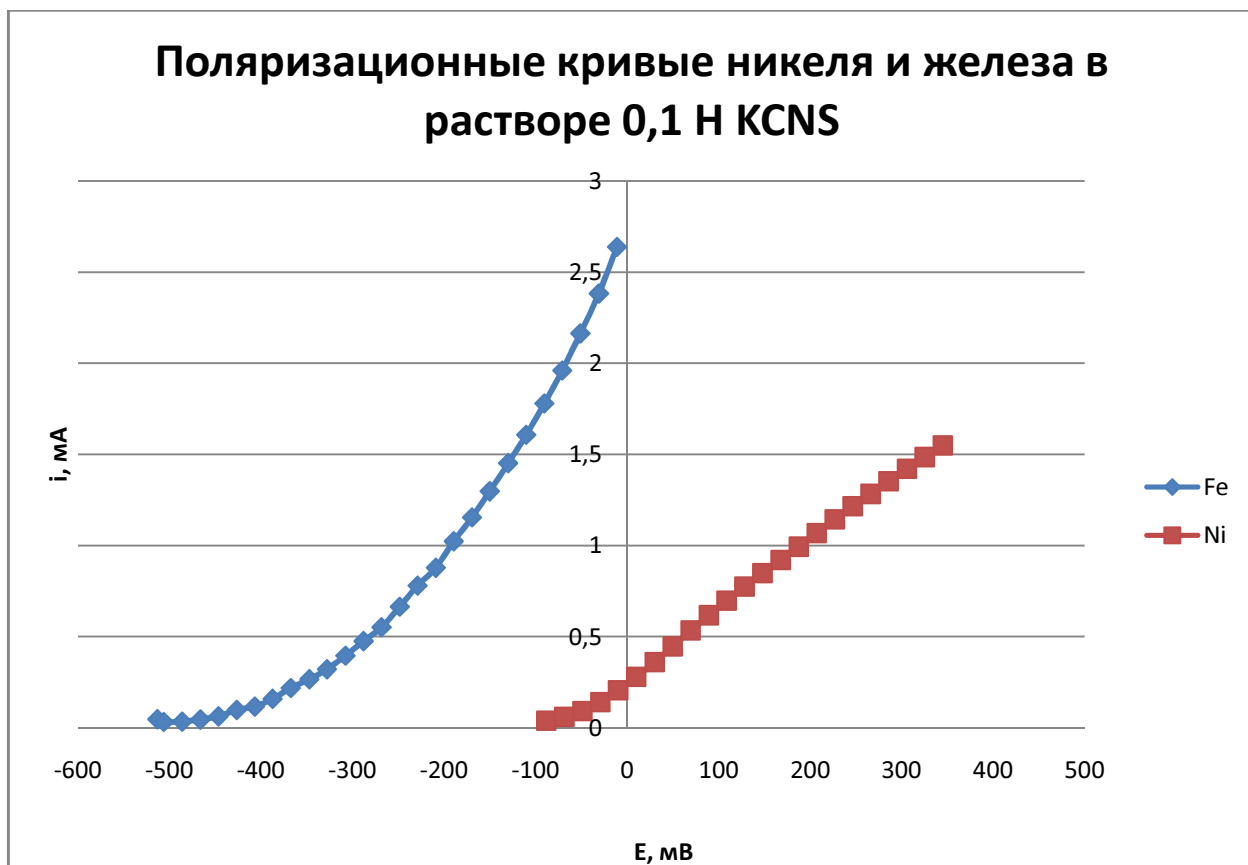


Рисунок 2. Анодные поляризационные растворения кривые никеля и железа в растворе 0,1 н КСНС

Для дальнейшего снятия кривых ток – время был выбран потенциал, численно равный -230 мВ.

При этом потенциале снимаются кривые ток – время. Соответственно, чем больший ток устанавливается при снятии подобных кривых, тем большую пористость имеет покрытие.

Площадь пор в покрытии рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{пор}} = \frac{i^{cm+Ni}}{i^{cm}} * 100 \%,$$

где $i^{ст+Ni}$ – постоянный анодный ток, устанавливающийся при выбранном потенциале на стали с никелевым покрытием;

$i^{ст}$ – постоянный анодный ток, устанавливающийся при выбранном потенциале на стали.

Для электролитов с добавками АШ был произведен расчет пористости, приведенный в таблице 1:

Таблица 1. Пористость никелевых покрытий, полученных из электролита с добавкой АШ при различных плотностях тока

Пористость никелевых покрытий, %					
Добавка	Концентрация добавки, г/л	3 мкм плотность тока, А/дм ²			
		1	1,2	1,5	1,7
Без добавок		20,6	23	32,5	47
АШ	1	0,15	1,4	2,2	3,6
	1,5	0,15	1,5	3,9	8,4
	2	1,3	1,4	1,5	14
	5	1,6	9	6,2	11,1

Как видно из таблицы 1, введение добавки АШ значительно влияет на пористость покрытий, которая снижается с 20–30 % до долей процента при плотности тока 1 А/дм². Такое влияние можно объяснить тем, что алмазная шихта является не только композиционной добавкой, но и имеет поверхностно-активные свойства, которые позволяют получать более мелкокристаллические покрытия.

Подобные расчеты были проведены для покрытий с добавками ДНА-ТАН и АСМ. Величины пористости никелевых покрытий из электролитов с этими добавками приведены в таблицах 2 и 3:

Таблица 2. Пористость никелевых покрытий, полученных из электролита, с добавкой УДА при различных плотностях тока

Пористость никелевых покрытий, %					
Добавка	Концентрация добавки, г/л	3 мкм плотность тока, А/дм ²			
		1	1,2	1,5	1,7
Без добавок		20,6	23	32,5	47
УДА	1	15,9	15,9	23	20
	2	17	19	18	17,4
	5	11	20	13,9	17,9

Таблица 3. Пористость никелевых покрытий, полученных из электролита, с добавкой АСМ при различных плотностях тока

Пористость никелевых покрытий, %					
Добавка	Концентрация добавки, г/л	3 мкм плотность тока, А/дм ²			
		1	1,2	1,5	1,7
Без добавок		20,6	23	32,5	47
АСМ	1	8,2	15	21,4	15,6
	2	6,7	22	24,6	23
	5	19	19	16,7	19

Из приведенных в таблицах 2 и 3 значений видно, что добавки ДНА-ТАН и АСМ также положительно влияют на пористость покрытий, но снижение ее происходит не столь значительно, как в случае с АШ. Вероятно, это происходит потому, что добавки ДНА-ТАН и АСМ являются в большей степени композиционными и не обладают дополнительными поверхностно-активными свойствами.

Выводы

Анализируя полученные данные, видно, что наиболее сильно на пористость никелевых покрытий влияет добавка алмазной шихты. При введении в электролит 1 г/л этой добавки пористость покрытия никелем снижается более чем в 20 раз, достигая значений ниже 1 % для покрытия толщиной всего в 3 мкм. Графитоподобные структуры, содержащиеся в АШ, придают ей дополнительные поверхностно-активные свойства, напрямую влияя на структуру получаемого покрытия, уменьшая величину зерна и снижая пористость.

Добавки ДНА-ТАН и АСМ не столь сильно влияют на пористость никелевых покрытий, являясь в большей степени композиционными добавками без ярко выраженных поверхностно-активных свойств. Несмотря на это, пористость при введении этих добавок в электролит также несколько снижается, но не более чем в 2–4 раза.

Также было выявлено, что характерной закономерностью является увеличение пористости при повышении плотности тока, при осаждении никелевых покрытий с наночастицами углерода добавками. Это объясняется тем, что, несмотря на увеличение выхода по току, при повышенной плотности тока, осаждаются более неравномерные осадки с большей величиной зерна, соответственно имеющие большую пористость.

Список литературы

1. Буркат Г. К., Горницкий И. В. Влияние алмазной шихты на физико-химические свойства никелевых покрытий // Известия Санкт-Петербургского технологического института (Технического университета). – 2012. – № 16 (42). – СПб., 2012. – С. 23–25
2. Вячеславов П. М. Определение макропористости никелевого покрытия / П. М. Вячеславов, Г. К. Буркат, А. И. Коваль // Журнал прикладной химии. – 1986. – № 4. – С. 919–920.
3. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 4. – С. 375–397.
4. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / В. Ю. Долматов. – СПб.: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
5. Электрохимические технологии металлопокрытий (гальванотехника): метод. указания / КГТУ; сост. И. Н. Андреев [и др.]. – Казань, 2005. – 42 с.

Рецензенты:

Нараев Вячеслав Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии электрохимических производств», СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург.

Пронкин Алексей Алексеевич, доктор химических наук, профессор кафедры «Физическая химия», СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург.