

УДК 621.357.7+547.022

Сосновская Нина Геннадьевна,
к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

Корчевин Николай Алексеевич,
д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

Скулин Борис Александрович,
магистрант кафедры «Машины и аппараты химических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

ВЛИЯНИЕ 5-ОКСА-2,8-ДИТИАНОНАНА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A., Skulin B.A.

EFFECT OF 5-OXA-2,8-DITHIANONANE ON THE ELECTROCHEMICAL NICKEL PLATING PROCESS

Аннотация: В статье рассматривается влияние 5-окса-2,8-дитианонана на качество никелевого покрытия. Полученные покрытия исследованы на блеск, пористость и элементный состав покрытия.

Ключевые слова: никелирование, никель, блескообразователь, покрытие, сернокислый электролит, ячейка Хулла, электролиз, блеск, пористость, спектральный анализ.

Abstract: The article deals with the study of the properties of 5-oxa-2,8-dithianonane as a brightening additive. The research was carried out by obtaining a shiny nickel coating at different concentrations of organic additives and different modes of electrolysis.

Keywords: nickel plating, nickel, brightener, coating, sulfuric acid electrolyte, Hull cell, electrolysis, gloss, porosity, spectral analysis.

Никелевые покрытия нашли широкое применение в производстве и быту. Оно занимает второе место по объему производства после цинковых покрытий. Эти покрытия обладают такими характеристиками как, высокое декоративное качество, высокая коррозионная стойкость и защитными свойствами, высокая износостойкость, пластичность и легкость полировки [4].

В зависимости от отражающей способности никелевые покрытия разделяются на матовые, полублестящие и блестящие покрытия. Блестящие никелевые покрытия применяются в качестве защитно-декоративных покрытий и для улучшения этих свойств используют электролиты, содержащие блескообразующие добавки. На данный момент известно большое количество органических соединений, обладающих блескообразующими свойствами, но из-за разнообразных требований к качеству получаемых никелевых покрытий требуются различные добавки, что стимулирует проведение исследования по созданию новых типов блескообразователей и технология их применения [5].

В данной работе исследовалось влияние органической добавки на процесс никелирования в стандартном сернокислом электролите. В качестве блескообразующей добавки исследовано 5-окса-2,8-дитианонан (рис. 1). В ходе исследований определяли блеск, пористость и элементарный состав полученных никелевых покрытий.

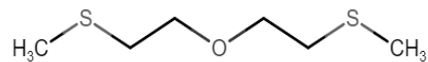


Рис. 1. Химическая формула 5-окса-2,8-дитианонана.

В качестве раствора для электролиза использовался сернокислый электролит. Электролит никеля очень чувствителен к загрязнению, поэтому для его приготовления использовали реактивы марки «ч» и «хч». Состав электролита следующий: семиводный сульфат никеля 270 г/л; хлорид натрия 15 г/л и борная кислота 40 г/л. Очистку электролита проводилась с помощью 30 % перекиси

водорода и активированного угля. рН электролита поддерживали в пределах от 4,5 до 5 [5].

Первоначальные исследования проводились в ячейке Хулла. Ячейка Хулла предоставляет такую информацию как: диапазон плотностей тока для получения качественного покрытия; наличие примесей; соответствие состава электролита норме; избыток или недостаток органической добавки в растворе электролита. Режим работы: 50 мл электролита при 50 °С; сила тока – 1 А; время – 10 мин.

Дальнейшие эксперименты проводились в электрохимической ячейке, состоящей из стеклянного сосуда объёмом 400 мл. В ячейку помещали два анода из никеля, помещенные в чехлы из ткани типа «Хлорин». Катодами являлись отрезки стальной ленты. Задавалась определенная концентрация органической добавки и плотность тока.

После электролиза проводился визуальный осмотр полученного покрытия. Если поверхность покрытия получалась равномерной и без дефектов, то полученные образцы отправлялись на количественные измерения блеска, пористости и элементарного состава [5].

Блеск полученных никелевых покрытий определяли блескомером фотоэлектрическим БФ5-45/0/45, который предназначен для измерения блеска и коэффициента яркости направленного светового потока поверхности покрытий. Эталонем служило никелевое покрытие, полученное в сульфатном электролите никелирования с добавкой тиомочевины.

Пористость определяли путем наложения на поверхность образца фильтровальной бумаги пропитанной специальным реактивом: феррицианид калия 10 г/л; хлорид натрия 20 г/л [3].

Содержание дополнительных элементов в никелевом покрытии определяли методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа на электронном микроскопе HITACHI TM 3000 с датчиком для количественного определения содержания элементов X-ray SDD XFlash 430H.

Рассмотрен диапазон концентраций от 0,01 до 0,07 г/л с шагом концентраций в 0,01 г/л. При изучении добавки 5-окса-2,8-дигидроанона в ячейке Хулла было получено никелевое покрытие с сильными дефектами при высоких плотностях тока, которое от-

слаивалось и закручивалось. Это можно объяснить тем, что полученное покрытие обладает большим внутренним напряжением. Также установлено, что повторение эксперимента в одном и том же электролите приводит к образованию черного и рыхлого покрытия. Скорее всего, это объясняется тем, что добавка при первом эксперименте разлагается и мешает воспроизвести полученное покрытие при повторном эксперименте с этим же электролитом.

Блеск наблюдали, в основном, в средней части образцов. При малых плотностях тока образцы имеют матовую поверхность. С правой части образца происходит либо отслаивание, либо почернение поверхности образца.

Электролиз проводили при температуре электролита 50 °С и рН=4,8±0,2. Для поддержания постоянной температуры применяли водяную баню LOIP-105.

Концентрацию добавки изменяли от 0,01 г/л до 0,07 г/л до получения качественных никелевых покрытий. По результатам опытов проводили расчет выхода по току и строили график зависимости выхода по току от плотности тока (рис. 2).

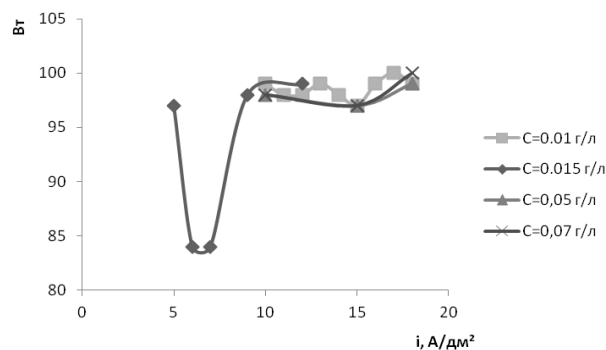


Рис. 2. График зависимости выхода по току от плотности тока при концентрациях добавки 0,01 г/л, 0,015 г/л, 0,05 г/л, 0,07 г/л

При концентрации добавки в 0,01 г/л выход по току с увеличением плотности тока колеблется от 97 до 100 %. Выход по току при концентрации добавки 0,015 г/л при плотности тока от 5 до 6 А/дм² резко падает. В тоже время при плотности тока от 7 до 9 А/дм² происходит резкий рост выхода по току, а при плотности тока от 9 до 12 А/дм² наблюдается плавный рост выхода по току. При концентрации добавки в 0,05 и 0,07 г/л наблюдается рост выхода по току при увеличении плотности тока с небольшим снижением при концентрации добавки 0,05 г/л в кон-

це. Среднее значение выхода по току составляет 97 %. Минимальное значение выхода по току наблюдается при концентрации добавки 0,015 г/л и составляет 84 % при плотности тока 6 и 7 А/дм².

Изменение блеска поверхности образца от плотности тока показано на рисунке 3.

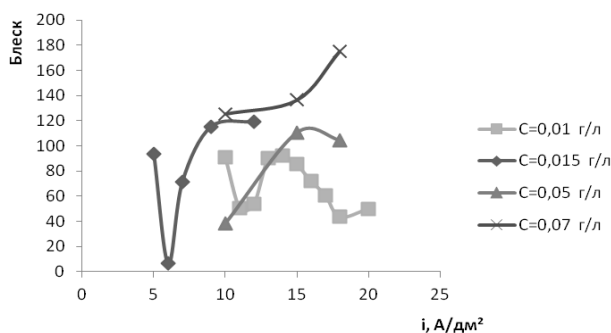


Рис. 3. График зависимости блеска от плотности тока (концентрации см. на рис.1)

При концентрации добавки в 0,01 г/л значение блеска на промежутке от 10 до 13 А/дм² резко падает и резко возрастает, а затем достаточно плавно снижается и в конце наблюдается небольшой подъем значения блеска. Значение блеска при концентрации добавки 0,015 г/л при плотности тока от 5 до 6 А/дм² резко падает. При плотности тока от 6 до 9 А/дм² происходит резкий рост блеска, а при плотности тока от 9 до 12 А/дм² значение блеска выходит на стабильное значение. Значение блеска при концентрации добавки в 0,05 г/л вначале повышалась, а затем снижалась. При концентрации добавки в 0,07 г/л значение блеска с повышением плотности тока увеличивается. Таким образом, максимальное значение блеска наблюдается при концентрации добавки 0,07 г/л и составляет 175,2 единиц блеска, что составляет 118,38 % от значения блеска покрытия с добавкой тиомочевины. Минимальное значение блеска наблюдается при концентрации добавки 0,015 г/л и составляет 6,3 единиц блеска, что составляет 4,26 % от значения блеска покрытия с добавкой тиомочевины.

Изменение пористости поверхности образца от плотности тока показано на рисунке 4.

При концентрации добавки в 0,01 г/л пористость растет с ростом плотности тока и имеет два минимума от 11 до 15 А/дм² и от 16 до 19 А/дм². При концентрации добавки в 0,015 г/л и плотности тока 5 и 6 А/дм² пористость падает. Затем при плотности тока 6 до

9 А/дм² происходит резкий рост пористости, а при плотности тока от 9 до 12 А/дм² значение пористости начинает уменьшаться. Значение пористости при концентрации 0,05 г/л при плотности тока от 10 до 15 А/дм² растет, а при плотности тока от 15 до 18 А/дм² падает. При концентрации добавки в 0,07 г/л значение пористости вначале повышалось, а затем снижалось. Минимальное значение пористости наблюдается при концентрации добавки 0,015 г/л и составляет 0,18 шт/см². Самое большое значение пористости наблюдается при концентрации добавки 0,01 г/л и составляет 11,86 шт/см².

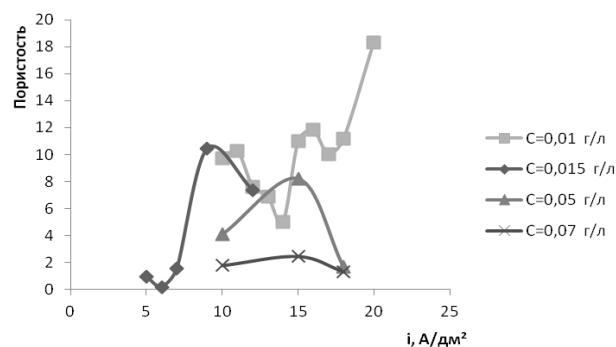


Рис. 4. График зависимости пористости от плотности тока (концентрации см. на рис.1)

Дальнейшее повышение концентрации добавки приводит к появлению большого числа дефектов на поверхности покрытия.

Рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ проводился в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Для анализа были выбраны качественные никелевые покрытия. На рисунке 5 приведены спектры и состав полученного никелевого покрытия. В таблице 1 представлен состав поверхности матового никелевого покрытия с концентрации добавки 5-окса-2,8-дителианонана 0,01 г/л.

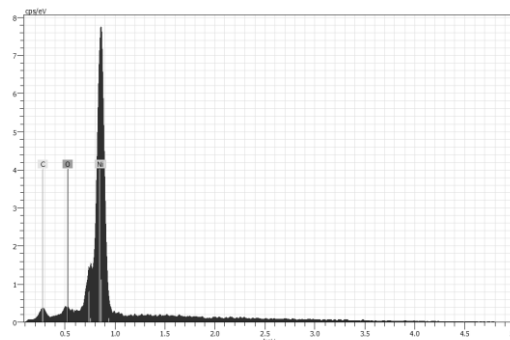


Рис. 5. Спектр поверхности матового никелевого покрытия с концентрацией добавки 5-окса-2,8-дитианонана 0,01 г/л

Таблица 1. Состав поверхности матового никелевого покрытия с концентрации добавки 5-окса-2,8-дитианонана 0,01 г/л

Элемент	Массовый %	Атомный %
Никель	95,00	81,01
Углерод	3,21	13,39
Кислород	1,79	5,60

На представленном спектре видны пики соответствующие массовой и атомной доли никеля, кислорода и углерода. Масса никеля в процентном соотношении равна 95 % от массы изучаемого покрытия. Следовательно, кроме никеля в состав покрытия входит углерод и кислород.

Подводя итоги по изучению влияния добавки 5-окса-2,8-дитианонана на процесс никелирования можно сделать следующие выводы:

- полученные никелевые покрытия имеют блеск, но не по всей поверхности. Так же наблюдались чисто матовые покрытия;
- при повторном использовании элек-

тролита с добавкой происходит образование черного и рыхлого покрытия на катоде;

- выход по току в среднем составляет 97 %;

- самое большое значение блеска наблюдается при концентрации добавки 0,07 г/л и составляет 175,2 единиц блеска. Самое минимальное значение блеска наблюдается при концентрации добавки 0,015 г/л и составляет 6,3 единиц блеска;

- самое минимальное значение пористости наблюдается при концентрации добавки 0,015 г/л и составляет 0,18 шт/см². Самое большое значение пористости наблюдается при концентрации добавки 0,01 г/л и составляет 11,86 шт/см²;

- на спектральном анализе покрытия масса никеля в процентном соотношении равна 94,69-95,00% от массы изучаемого покрытия. Так же присутствует углерод и кислород;

- при изучении катодных поляризационных кривых при концентрации добавки в 0,01, 0,05, 0,07 г/л и без добавки процесс протекает в основном в условиях замедленной передачи электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балакай В.И., Ковалева А.О., Старинов А.В. Влияние природы блескообразующих добавок на выход по току никеля из хлоридного электролита/ Международный научный журнал «ВЕСТНИК НАУКИ» №8 (8) Том 3, 2018. – 250 с.

2. Бахчисарайцыян Н. Г. Практикум по прикладной электрохимии: Учеб. пособие для вузов/Н. Г. Бахчисарайцыян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат и др.; Под ред. В. Н. Варыпаева, В. Н. Кудрявцева. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.

3. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. – 438 с.

4. Мамаев В. И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие/ В. И. Мамаев. – Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013. – 208 с.

Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н. Никелирование: учебное пособие/ В.И. Мамаев, В. Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2014. – 192 с.