

вовнутрь и компактность агрегатов повышается. Причем при введении CaCl_2 в дисперсиях УЦР по мере увеличения концентрации соли до 5% вязкость сначала резко повышается в результате некоторого агрегирования системы, а затем, при концентрациях выше 5% уменьшается вследствие незначительного коагуляционного разжижения.

При оценке изменения эффективной вязкости дисперсий УЦР в зависимости от наличия балластной составляющей, можно отметить, что наибольшей солестойкостью обладает безбалластный УЦР по отношению к обем солям.

Заключение. Полученные данные свидетельствуют, что солестойкость углещелочной суспензии значительно увеличивается при удалении балластной части.

Литература

1. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник Р. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1976. – С. 122–124.
2. Бибик Е. Е. Реология дисперсных систем. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.
3. Косаревич И. В. Структурообразование в дисперсиях сапропелей. – Минск: Наука и техника, 1990. – С. 10–15.
4. Косаревич И. В., Битюков Н. Н., Шмавоняц В. Ш. Сапропелевые буровые растворы. – Минск: Наука и техника, 1987. – С. 42–49.

V. N. ALEINIKOVA

RESEARCH SALINITY RESISTANCE OF COAL-ALKALI SUSPENSIONS

Summary

Influence of various factors on salinity resistance of coal-alkali suspensions is considered in this article.

УДК 544.654.2:546.74

И. В. АНТИХОВИЧ, А. А. ЧЕРНИК, И. М. ЖАРСКИЙ

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА АММОНИЯ

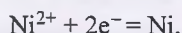
Белорусский государственный технологический университет, Минск

Для получения качественных никелевых покрытий на практике чаще всего используют электролит Уоттса. Однако ряд недостатков [1] (необходимость подогрева до 45–55 °С, корректировка из-за испарения электролита, дополнительное время необходимое на подогрев) приводит к необходимости поиска новых составов. Известно, что никель с ацетат ионами образует комплексы. Присутствие ацетат ионов позволяет проводить электролиз при комнатной температуре [2, 3] и способствует ускорению массопереноса под воздействием миграции [4]. Поэтому изучение кинетических особенностей протекания процесса при электроосаждении никеля из ацетатно-хлоридных электролитов никелирования является актуальной задачей.

Исследование проводили в электролитах состава (моль/дм⁻³): 0,255–1,36 Ni (в виде NiCl_2), 0,065–0,195 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; pH 4,8; температура 20 °С. Необходимое значение pH устанавливали концентрированными растворами CH_3COOH и NH_3 с помощью pH-метра pH-150. Для приготовления растворов использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ марки «х. ч.» Концентрацию ионов никеля в растворе определяли методом комплексонометрического титрования, катодный выход по току никеля (ВТ) – гравиметрическим методом. Осадки получали в гальваностатическом режиме, используя стабилизированный источник питания Б5–47. Качество осадков оценивали визуально. Исследование электрохимических процессов на границе электрод–электролит осуществляли в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ–50–1.1 в комплекте с программатором ПР–8 в стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали сталь Ст 3 и электролитический никель площадью 1 см², вспомогательный электрод – никель марки Н0, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу нормального водородного электрода. Буферные свойства определяли методом потенциометрического титрования с помощью универсального ионометра со стеклянным индикаторным электродом.

В рассмотренных электролитах была изучена кинетика процесса разряда Ni^{2+} на стальной подложке, при концентрации ацетата аммония 5 г/дм^3 (рис. 1, а) и 15 г/дм^3 (рис. 1, б). Увеличение концентрации ионов никеля незначительно смещает поляризационную кривую в более электроположительную сторону во всем диапазоне концентраций ацетата аммония, но при этом существенно уменьшается поляризация электрода и уменьшается угол наклона поляризационной кривой с $0,12$ до $0,076$. Из рис. 1, а видно, что на всех кривых в области потенциалов $-0,7 \text{ В}$ наблюдается предельная площадка, связанная с концентрационными ограничениями при разряде ионов никеля. С ростом концентрации от 15 до 80 г/л предельная диффузионная плотность тока увеличивается от 20 до 55 мА/см^2 . Данные величины хорошо согласуются с рассчитанными по основным уравнениям диффузионной кинетики.

Увеличение концентрации ацетат ионов приводит к росту поляризации и смещению поляризационных кривых в более электроотрицательную сторону. Вероятно, это связано со связыванием ионов никеля в комплексы с ацетат ионами ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$). При этом $i_{\text{пред}}$ связана с разрядом простых ионов никеля:



Как следует из катодных поляризационных кривых, увеличение концентрации ацетат ионов тормозит скорость разряда ионов никеля. При этом кривые имеют практически одинаковый угол наклона для всех исследованных составов электролитов, равный $0,12 \text{ В}$, что свидетельствует о том, что скорость разряда ионов никеля лимитируется стадией переноса первого электрона.

Пределы используемых значений рН в электролитах никелирования колеблются в пределах 2 и 6. Чем/меньше показатель рН, тем больше водорода выделяется совместно с никелем на катоде и тем больше увеличивается опасность питтингообразования. Кислотность электролита в сильной степени влияет также и на механические свойства электроосажденных никелевых покрытий. Преимущество электролитов с $\text{pH} < 4$ заключается в возможности применения высоких плотностей тока, что позволяет значительно интенсифицировать процесс никелирования. К отрицательным сторонам электролитов с низким рН относятся: пониженный выход по току, сравнительно узкие рабочие интервалы температуры и необходимость частого корректирования рН [5]. Для стабильной работы электролитов никелирования используют буферные добавки [6]. В данной работе в качестве буферной добавки используется ацетат аммония. На рис. 2 представлены кривые потенциометрического титрования никелевых электролитов. При низком содержании ацетат ионов и в электролите без добавки ацетата аммония изученные составы не проявляют буферных свойств, так как отсутствует начальный (пологий) рабочий участок. Составы с содержанием $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $15\text{--}50 \text{ г/л}$ имеют три характерных участка. Значение рН в точке А несколько падает при снижении концентрации ацетата аммония с 50 до 15 г/л . Вместе с тем, буферная емкость электролита на этом участке увеличивается с повышением концентрации ацетата аммония. Наиболее устойчивым по рН будет такой режим электролиза, когда рН не достигает точки А. Между точками А и В лежит область минимальной буферности. С увеличением концентрации ацетата аммония эта область сужается. рН гидроксиобразования в отсутствие $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ увеличивается, что можно связать с образованием $x\text{NiCl}_2 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2$. Увеличение буферной емкости в электролитах никелирования при повышении концентрации ацетата аммония позволяет увеличивать предельную плотность тока и тем самым способствовать получению качественных покрытий в большем диапазоне плотностей, что согласуется с поляризационными исследованиями (рис. 1).

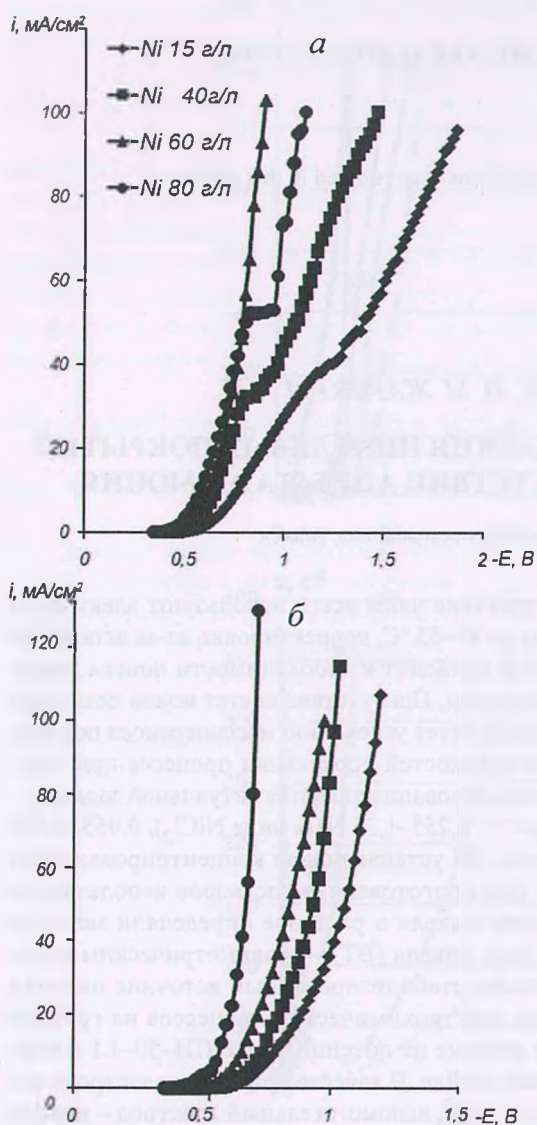


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, г/л: а – 5, б – 15) снятые на сталь Ст 3

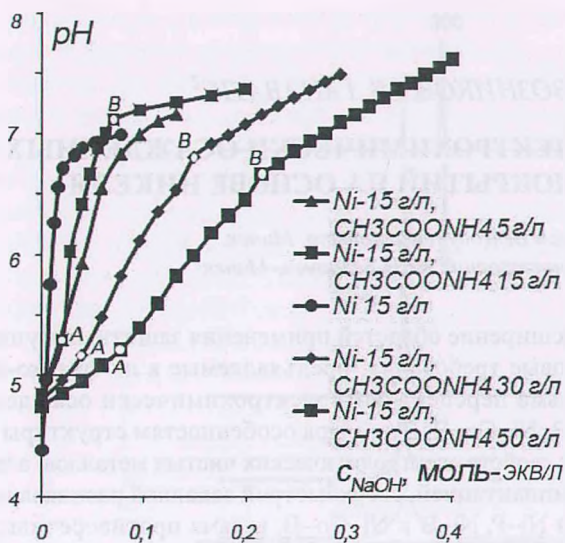


Рис. 2. Кривые буферной емкости

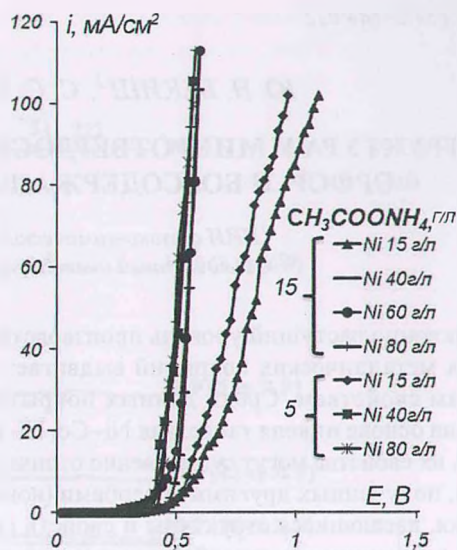


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые

Для процесса никелирования важным является стабильность анодного процесса. На рис. 3 представлены анодные поляризационные кривые никеля в электролитах различного состава. Анодный процесс на всех кривых начинается при потенциале $-0,25 - -0,3$ В, что соответствует процессу растворения никеля: $Ni-2e^- = Ni^{2+}$. Присутствие ацетат ионов оказывает незначительное влияние на растворение никелевых анодов. В электролитах с низким содержанием Ni^{2+} (15 г/л) при увеличении концентрации от 5 до 15 г/л поляризация уменьшается на 80 мВ. На анодных поляризационных кривых пассивности не наблюдается. С повышением концентрации никеля в растворе увеличивается концентрация Cl^- , который является активатором анодного процесса. Это приводит к уменьшению общей анодной поляризации и интенсификации анодного процесса. Увеличение концентрации $Cl^- > 48$ г/л не влияет на ход поляризационных кривых.

Выход по току для исследованных электролитов находится в диапазоне 60–95% и зависит от соотношения концентраций ацетата аммония и хлорида никеля.

Таким образом, установлено, что повышение концентрации ацетата аммония в электролите никелирования до 15 г/л увеличивает буферную емкость электролита никелирования, стабилизирует pH на уровне 4,8 и позволяет получить качественные никелевые покрытия при комнатной температуре и выходом по току до 95%. В исследуемом электролите скорость процесса в диапазоне плотностей тока до 15 mA/cm^2 лимитируется электрохимической стадией переноса первого электрона.

Литература

1. Балакай, В. И. Возможность увеличения скорости нанесения никелевых покрытий из хлоридного электролита / В. И. Балакай [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, вып. 2. – С. 262–267.
2. Антихович, И. В. Электроосаждение никелевых покрытий из ацетатных электролитов / И. В. Антихович, А. А. Черник, И. М. Жарский // Тр. Сер. III. – БГТУ. – 2011. Вып. XIX – С. 20–24.
3. Целуйкин, В. Н. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен C60 / В. Н. Целуйкин, И. В. Толстова, Н. Д. Соловьева, И. Ф. Гунькин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. XIV, № 1. – С. 28–31.
4. Бек, Р. Ю. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р. Ю. Бек [и др.] // Электрохимия. – 1985. Т. XXI, вып. 9. – С. 1190–1193.
5. Вайнер, Я. В. Технология электрохимических покрытий / Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. – Л.: Машиностроение, 1972. – 464 с.
6. Хейфец, В. Л. Электролиз никеля / В. Л. Хейфец. – М.: Metallurgia, 1975. – 333 с.

I. V. ANTIHOVICH, A. A. CHERNIK, I. M. ZHARSKY

THE KINETICS OF THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL COATINGS FROM A CHLORIDE ELECTROLYTE IN THE PRESENCE OF AMMONIUM ACETATE

Summary

In work are studied the problems of the kinetics of the electrodeposition from nickel chloride electrolytes in the presence of ammonium acetate at pH 4.8 and 20 °C. Revealed that the discharge rate is limited by the electrochemical stage of the first electron transfer.