

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Гринь Г. И., д-р техн. наук, проф.,
Лавренко А. А., канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
Панасенко В. В., аспирант,
Дейнека Д. Н., канд. техн. наук, ст. преп.,
Довбий Т. А., преп.-стаж.,
Бондаренко Л. Н., науч. сотр.
Резниченко А. М., канд. техн. наук, асс.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Panasenkovv@i.ua

На основании экспериментальных исследований показана целесообразность проведения процесса никелирования искусственных алмазов в щелочной среде с применением гипофосфита натрия. Для получения сплошного покрытия никелем при его 100 % удержании на поверхности достигнуто оптимальное соотношение гипофосфит-ион : никель-ион. При использовании кислых и щелочных растворов никелирования определена оптимальная начальная температура процесса. Наилучшие показатели при исследовании влияния солей никеля на процесс никелирования и качество покрытия достигаются при добавлении ацетат-иона.

Ключевые слова: никелирование алмазов, гипофосфит натрия, гипофосфит-ион, никель-ион, покрытие, степень удержания никеля.

Синтетические алмазы имеют широкий спектр применения в разных областях народного хозяйства: химической, горной, машиностроительной и других. Но достигнутый технический уровень производства синтетических алмазов для машиностроительной области нуждается в решении проблемы закрепления алмазных зерен на поверхности основы инструмента [1].

Наиболее эффективным методом решения этой проблемы является применение никелированных синтетических алмазов. Использование таких алмазов позволяет повысить степень удержания алмазных зерен в материале основы инструмента за счет увеличения адгезионной связи алмаза с никелевым покрытием и компенсаций перенапряжений поверхности зерен алмазов за счет однородности покрытия. Наилучшим методом нанесения никеля позволяющим повысить прочность сцепления алмаза с основой инструмента является химическое никелирование абразивов, но этот процесс мало исследован [2, 3]. Это и стало целью настоящих исследований.

Авторами разработан и проверен на практике метод химического никелирования синтетических алмазов [4]. В результате проведенных исследований установлено, что для получения поверхности алмазов с восстановительными свойствами целесообразно использовать плав-гипофосфита натрия. Использование этого реагента позволяет проводить процесс активации

поверхности до металлизации без применения драгоценных металлов.

При изготовлении алмазно-абразивного инструмента используют синтетические алмазы разной зернистости и марок алмазов, для каждой из которых характерна своя морфология поверхности. Опыты проводили с марками алмазов АСС 6 и АСС 4, зернистостью 50/40, 80/63, 100/80, 125/100, 160/125, 200/160. Для экспериментов использовали алмазы с площадью поверхности зерен 0,8 – 1 м². Количество гипофосфита натрия и количество соли никеля рассчитывали из соотношений, которые получили ранее [5, 6]. Эксперименты велись при одностадийном никелировании.

В результате проведенных исследований выявлено, что при никелировании в кислых растворах алмазных зерен различных зернистостей можно получить долю поверхности, покрытую никелем на уровне 80 %. Однако заметна тенденция увеличения доли поверхности, покрытой никелем при уменьшении зернистости и, наоборот, уменьшение доли поверхности, покрытой никелем при увеличении зернистости. Такая тенденция связана с тем, что при увеличении зернистости возрастает количество граней правильной формы, которые имеют незначительные дефекты.

Исследовано влияние технологических параметров на процессы восстановления никеля на поверхности синтетических алмазов, установле-

но, что значительное влияние на качество покрытия имеет рН среды, в которой проводится никелирование [7, 8].

Для установления оптимальных параметров процесса формирования слоя никеля на поверхности синтетических алмазов проведено исследование по определению оптимального соотношения гипофосфит-иона к площади алмазов и соотношения никель-ионов к гипофосфит-ионам, которые необходимы для полного расчета параметров технологического процесса. При этом в качестве основных характеристик никелевого покрытия использовали долю поверхности синтетических алмазов, покрытую никелем и степень удержания никеля на поверхности синтетических алмазов при истирающей нагрузке.

В результате исследования установлено, что при никелировании в кислом растворе (рН = 5,5) доля поверхности синтетических алмазов, покрытых никелем не превышает 80 % при степени удержания 99,5 % при любых соотношениях компонентов. Зависимость этой доли поверхности от соотношения гипофосфит-ион : алмаз имеет экстремум в области соотношения 0,6 – 1 моль/м², но зависимость степени удержания никеля на поверхности синтетических алмазов существует в области соотношения 0,75 – 1 моль/м². При исследовании характеристик протекания процесса установлено, что степень восстановления никеля в области соотношения 0,25 – 0,6 моль/м² монотонно возрастает, при значении соотношения больше, чем 0,75 моль/м² значительно падает степень использования никеля. Это можно объяснить тем, что недостаточное количество гипофосфита натрия для покрытия всей поверхности синтетических алмазов приводит к появлению участков поверхности алмазов, не покрытых никелем. А большое количество его приводит к снижению степени использования никеля, за счет того, что избыток гипофосфита натрия взаимодействует с ионами никеля не на поверхности алмазов, а в объеме раствора. При указанных соотношениях получена степень восстановления никеля и степень использования никеля на уровне 98 %.

При никелировании в щелочном растворе (рН = 10) установлено, что в отличие от никелирования в кислом растворе, возможно получить долю поверхности синтетических алмазов, покрытую никелем на уровне 98 %, при степени удержания никеля – 99,8 % (рис. 1).

Зависимость доли поверхности алмазов, покрытой никелем и поверхности алмазов при истирающей нагрузке от соотношения гипофосфит-ион : алмаз имеют экстремум в области соотношения 0,6 – 1 моль/м², как и при никелиро-

вании в кислом растворе. Зависимости степени использования и степени восстановления никеля от соотношения, указанного выше, имеют характер, подобный зависимостям, полученным при никелировании в кислом растворе, но характеризуются большей амплитудой.

В результате исследований никелирования при использовании кислого раствора (рис. 2) установлено, что невозможно получить долю поверхности синтетических алмазов, покрытых никелем больше 80 %, а ее зависимость от соотношения гипофосфит-ион : никель-ион имеет экстремум в области 0,3 – 0,5 моль/моль.

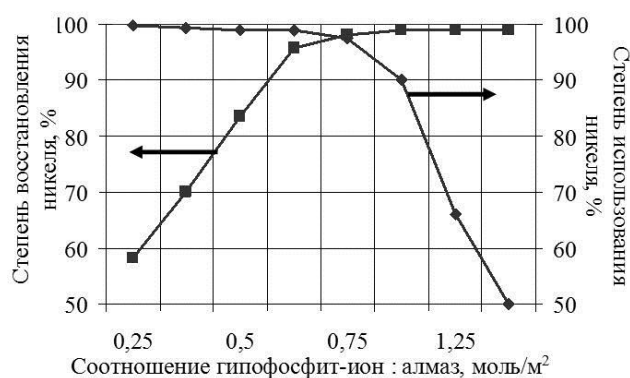


Рис. 1. Зависимость степени использования никеля и степени восстановления никеля от соотношения гипофосфит-иона : алмаз при никелировании в щелочном растворе

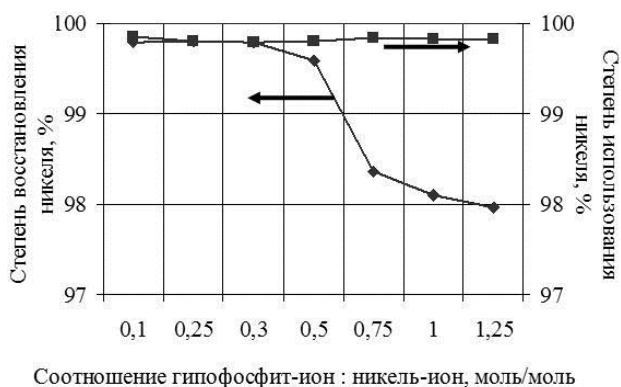


Рис. 2 – Зависимость степени использования и степени восстановления никеля от соотношения гипофосфит-иона : никель-иона при никелировании в кислом растворе

При исследовании характеристик протекания процесса установлено, что значение соотношения гипофосфит-ион : никель-ион не влияет на степень использования никеля, чего нельзя сказать о степени его восстановления.

При соотношениях больше чем 0,5 моль/моль степень восстановления никеля снижается до 98 %.

При никелировании в щелочном растворе установлено, что зависимости доли поверхности синтетических алмазов, покрытой никелем и

степени удержания никеля на поверхности при истирающей нагрузке имеют экстремум в области соотношения 0,25 – 0,5 моль/моль. Доля поверхности, покрытая никелем в этой области соотношения составляет 99,2 %, при 100 % удержании никеля на поверхности.

Таким образом, целесообразно проводить никелирование в щелочных растворах с соотношением гипофосфит-ион : алмаз – 0,6 – 1 моль/м², а гипофосфит-ион : никель-ион – 0,25 – 0,5 моль/моль.

Для анализа влияния температуры на показатели покрытия и процесса исследования проводили при одностадийном никелировании. Для опытов использовали алмазы марки АСС 6, зернистостью 100/80, в количестве 50 г, что отвечает площади никелируемых алмазов 0,8 – 1,0 м². Количество гипофосфита натрия для обработки поверхности и количество соли никеля рассчитывали из соотношений, которые были получены раньше.

Преыдушие опыты показали, что существует интервал температур, при которых начинается процесс никелирования и возможно получить высокую долю поверхности покрытую никелем, степени удержания никеля на поверхности синтетических алмазов и высокие значения характеристик протекания процесса. Эти температуры определяются температурой смеси раствора никелирования и синтетических алмазов, обработанных плавомгипофосфита натрия.

В результате проведенных исследований установлено, что при использовании кислого раствора никелирования, реакция начинается лишь при температуре 355 К, а при никелировании в щелочных растворах – при 333 К.

При исследовании влияния температуры на долю поверхности покрытую никелем и степень его удержания установлено, что интервал температур, при котором доля поверхности синтетических алмазов, покрытая никелем, и степень удержания никеля на их поверхности имеют высокие показатели: в кислой среде 355 – 356 К, а в щелочной 333 – 347 К.

Результаты эксперимента подтвердили данные, полученные при исследовании доли поверхности синтетических алмазов, покрытой никелем и степени удержания никеля на поверхности синтетических алмазов при прикладывании истирающей нагрузки (рис. 3).

При проведении процесса в щелочном растворе (рис. 3, кривая 2), степень использования никеля начинает снижаться при температуре 345 К, а при повышении температуры – падает до 88 %. При никелировании в кислом растворе (рис. 3, кривая 1), степень использования никеля после температуры 356 К падает до 92 %.

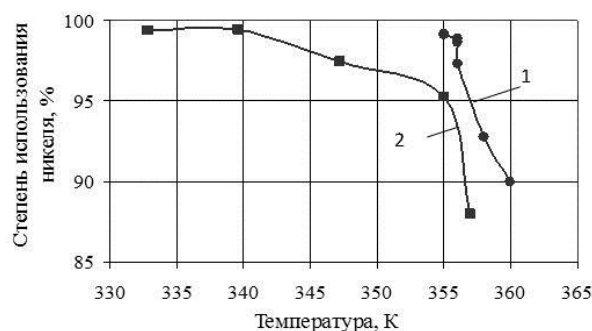


Рис. 3. Зависимость степени использования никеля от температуры

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при использовании кислых растворов никелирования оптимальная начальная температура составляет 355 – 356 К, при никелировании в щелочных растворах 333 – 347 К. При этих температурах доля поверхности, покрытая никелем, степень удержания никеля и степень использования никеля достигают значений (%): 98 – 99; 95 – 97 и 98 – 99, соответственно.

Синтетические алмазы с нанесенным на них слоем никеля [9, 10] подвергали дальнейшему никелированию, меняя параметры процесса. В процессе исследования влияния анионов солей никеля использовали растворы никелирования, которые отличались между собой анионом соли никеля. Опыты проводили одностадийно. Кислый раствор имел состав: соль никеля – 50 г/л; натрия ацетат NaCH₃COO – 25 г/л; серная кислота до pH – 5; натрия гипофосфит NaH₂PO₂ – 65 г/л. Температура никелирования – 355 – 365 К.

Щелочной раствор: соль никеля – 50 г/л; натрия ацетат NaCH₃COO – 25 г/л; аммиачная вода NH₄OH (25 %) – к pH – 10; натрия гипофосфит NaH₂PO₂ – 65 г/л. Температура никелирования 348 – 358 К.

В результате проведенных опытов установлено, что при использовании кислых растворов никелирования анион соли никеля влияет как на время хода процесса, так и на показатели никелевого покрытия. Так, при никелировании в растворах, которые содержат анион Cl⁻ и анион SO₄²⁻, получено практически одинаковое время реакции – 1980 и 2220 с соответственно. При применении раствора с анионом NO₃⁻ время реакции составляло 3000 с, а при применении растворов с анионом CH₃COO⁻ – 1320 с. Для определения доли поверхности синтетических алмазов покрытой никелем, установили, что при проведении процесса из растворов, которые содержат SO₄²⁻ и Cl⁻ анион, доля поверхности составляет 78 и 79,6 % соответственно (табл.1). При применении растворов с анионом NO₃⁻ доля

поверхности составляла 60 %, а при применении растворов с анионом CH_3COO^- – 86,65 %.

Таким образом, при исследовании влияния анионов солей никеля на процесс никелирования и покрытие, при использовании кислых растворов ($\text{pH} = 5$) определено, что наиболее пло-

хие показатели поверхности и самое большое время процесса получено при использовании растворов с анионом NO_3^- . Наилучшие значения показателей поверхности и наименьшее время процесса получено для растворов, которые содержат CH_3COO^- анион.

Таблица 1

Показатели покрытия при никелировании в кислых растворах ($\text{pH} = 5$)

Соли никеля	Показатели раствора соли		Время процесса, с	Доля поверхности покрытая никелем, %
	pH	ОВП		
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,75	154	3000	60
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,01	199	2220	78
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,22	213	1980	79,6
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,8	236	1320	86,65

При проведении процесса в щелочных растворах (табл. 2) наблюдалась такая же ситуация, как и при никелировании в кислых растворах. Так, при использовании раствора с анионом NO_3^- время никелирования составляет 1980 с, при наличии SO_4^{2-} и Cl^- анионов – 1440 и 1320 с

соответственно, а CH_3COO^- аниона – 900 с. Доля поверхности синтетических алмазов покрытых никелем при наличии SO_4^{2-} и Cl^- анионов составляла 91,6 и 93 % соответственно, при наличии NO_3^- аниона – 89 %, а CH_3COO^- – 98,8 %.

Таблица 2

Показатели покрытия при никелировании в щелочных растворах ($\text{pH} = 10$)

Соли никеля	Показатели раствора соли		Время хода процесса, с	Доля поверхности покрытая никелем, %
	pH	ОВП		
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,9	179	1860	89,0
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,96	129	1440	91,6
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,2	118	1320	93,0
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7,9	85	900	98,8

Таким образом, при проведении процесса из щелочных и кислых растворов, наименьшее время процесса и наилучшие показатели покрытия, получены при добавлении растворов, которые содержат ацетат-ион, а самое большое время процесса и наиболее плохие показатели покрытия – при проведении процесса из растворов с азотнокислым анионом. Значение показателей, полученных в щелочных растворах, выше практически в 1,5 раза.

В качестве буфера используют ацетат натрия, но его применение приводит не только к созданию буферного эффекта, а и содействует повышению скорости восстановления никеля за счет наличия ацетат-ионов в растворе никелирования. При проведении процесса с использованием неорганических солей за счет добавления ацетата натрия достигают создания условий, которые характерны для растворов, которые содержат ацетат никеля. Известно, что концентрация ацетат-иона в растворе должна составлять 10 г/л, потому что увеличение или уменьшение концентрации приводит к снижению скорости образования покрытия. Исходя из состава стандартного раствора никелирования, соотношение никель-ион: ацетат-ион должно составлять 1,05 – 1,25 моль/моль. Исследования показали, что применение раствора никелирования с соотно-

шением ионов никеля к ацетату 1,9 – 2,0 моль/моль, позволяет получить покрытие с высокими показателями равномерности нанесенного слоя при высокой скорости реакции. Таким образом, применение ацетата никеля в качестве соли никеля позволяет получить не только высокие показатели процесса никелевого покрытия, а и соединить в одном веществе два реагента, положительно влияющие на характеристики процесса и себестоимость продукта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Поляков В.П. Алмазы и сверхтвердые материалы / В.П. Поляков, А.В. Ножкина, Н.В. Чириков. – М.: Металлургия, 2000. – С. 115–123.
2. Авдеев Н.В. Технология и выбор способа металлопокрытий / Н.В. Авдеев. Ташкент: Мехнат, 1990. 268 с.
3. Журавлев В.В. Влияние металлизации на прочность алмаза, величину внутренних напряжений системы алмаз - металл / В.В. Журавлев // Труды ВНИИАлмаз, 1986. С. 50–57.
4. Метод одержання дрібнодисперсних металічних порошків Ніколу з пористою структурою / Т.А. Довбій, П.А. Козуб, Г.М. Резніченко, С.М. Козуб, Н.М. Мірошніченко, А.О. Лавренко, Л.М. Бондаренко // «Східно-Європейський жур-

нал передових технологій». Харків: 2012. № 3. С. 43–48.

5. Chemical deposition of nickel within inclusion of ultra dispersed diamonds / Mamalis A.G., Grabchenko A.I., Fedorovich V.A., Kundrak J., Babenko Y. and Dovbii T. // «Nanotechnology Perceptions», 2011. Vol. 7. P. 218–222.

6. Водные суспензии синтетических алмазов. Влияние класса поверхностно-активных веществ на их седиментационную устойчивость / А.Я.Лобойко, Г.И.Гринь, П.А.Козуб, В.В. Бутова // Химическая промышленность Украины. Киев: 2012. С. 27–30.

7. Использование методов рН-метрии для определения концентрации сильных кислот / П.А. Козуб, В.В. Мирошниченко, С.Н. Козуб, В.А. Лобойко, А.А. Лавренко, Л.Н. Бондаренко, А.М. Резниченко, Т.А. Довбій // Интегрированные технологии та энергосбережения. 2011. № 4. С. 52–57.

8. Особенности влияния различных видов ПАВ на стабильность водных суспензий сверхтвердых материалов / В.В. Бутова, П.А. Козуб, А.А. Лавренко // Інформаційні технології : наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : тези доповідей XIX міжнародної науково - практичної конференції ч. II (01–03 червня 2011 р., м. Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л.Л. Харків: НТУ «ХП» 2011. С. 235.

9. Композиційний матеріал на основі металічного нікелю та гексагонального нітриду бору (HBN) / П.А. Козуб, О.Я. Лобойко, Т.А. Довбій, Г.М. Резніченко, Л.М. Бондаренко, А.О. Лавренко, С.М. Козуб // Вісник Національного технічного університету «ХП». Харків: 2012 № 66. С. 105–109.

10. Довбій Т.А. Структура та склад композиту на основі Ni і ультрадисперсних алмазів // Східно-Європейський журнал передових технологій. Харків: 2012 р. № 1. С. 7–8.