

14. Петасюк Г. А., Богатырева Г. П. Экстраполяционно-аналитический метод определения удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 6. – С. 65–76.
15. К вопросу однородности алмазных микропорошков по морфометрическим характеристикам / Г. П. Богатырева, Г. А. Петасюк, Г. А. Базалий, В. С. Шамраева // Сверхтвердые матер. – 2009. – № 2. – С. 71–81.
16. Богатырева Г. П., Крук В. Б., Невструев Г. Ф. О связи между содержанием включений в синтетических алмазах и их магнитными свойствами // Синтетические алмазы. – 1977. – Вып. 6. – С. 14–19.

Поступила 24.05.11

УДК 666.233

Г. К. Буркат¹, В. Ю. Долматов², кандидаты химических наук, V. Mullymaki³

¹Санкт-Петербургский государственный институт (Технический Университет),
Российская Федерация

²ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург,
Российская Федерация

³Carbodeon Ltd. Оу, Хельсинки, Финляндия

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

Исследовано влияние детонационных алмазосодержащих добавок (детонационных наноалмазов марки ДНА-ТАН, алмазосодержащей шихты АШ нефракционированной и окисленной) на качество серебряных покрытий, полученных из дицианаргентатнороданистого электролита. Показано, что в присутствии добавок электропроводность электролита повышается, микротвердость покрытия повышается на 30–40% по сравнению с микротвердостью чистого серебра, резко снижается пористость покрытий (с 65 до 2 пор на 1 см²), их износостойкость повышается в 5 раз.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, детонационные наноалмазы, серебряные покрытия.

Введение

Серебро – самый электропроводный из металлов. Это свойство обуславливает его применение при покрытии проводящих частей деталей, особенно при покрытии в высокочастотной технике. Как и микротвердость, удельное и переходное электрическое сопротивление – структурочувствительное свойство, существенно зависящее от режима процесса и включения различных добавок в покрытия.

Цель настоящей работы – изучить влияние алмазосодержащих добавок (модифицированных аммиачной обработкой при температуре 230 °С детонационных наноалмазов (ДНА-ТАН), исходной нефракционированной алмазосодержащей шихты (АШнефрак) и частично окисленной алмазосодержащей шихты (АШокисл)) на качество серебряных покрытий, полученных из малотоксичного дицианаргентатнороданистого электролита следующего состава: Ag (в расчете на металл) – 25 г/л, K₂CO₃ – 25–30 г/л, KCNS – 150 г/л при температуре 20 °С и плотности тока 0,5–0,9 А/дм², рН = 10–11.

Задача работы состояла в получении малопористого, коррозионностойкого и износостойкого серебряного покрытия с электрофизическими параметрами аналогичными чисто серебряному покрытию (без добавок).

Вопрос замены обычно используемых цианистых растворов при электролитическом серебрении является очень важным, так как, несмотря на все хорошие свойства цианистого электролита, он чрезвычайно ядовит [1,2]. Наиболее распространен дицианаргентатный и синеродистороданистый электролиты, в которых серебро присутствует в виде цианистого комплекса, но не содержит свободного цианида, для растворения анодов в электролит вводят роданистый калий. Недостатком второго раствора является сложность его приготовления и значительные потери серебра на гидрате окиси железа при фильтрации. Поэтому первый дицианаргентатный электролит более удобен и распространен на производстве.

Осаждаемые серебряные покрытия являются пористыми при толщине покрытия до 20 мкм. Снижения пористости можно добиться, используя электролиты с поверхностно-активными

добавками. В предыдущих работах по серебрению [3–5] использовали водную суспензию стандартных ДНА.

Методики экспериментов

Применяли методики экспериментов рекомендованные в [6]. Снятие поляризационных кривых в данной работе проводилось потенциостатическим методом, при постоянном потенциале, а ток регистрировался, достигая стационарного значения. Поляризационные измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке ёмкостью 50 мл. Поляризационные кривые снимали потенциостатом марки П-5848. Вольтамперные кривые снимали не менее трех раз. Воспроизводимость измерений составляла 20 мВ. Удельное сопротивление покрытия измеряли миллиомметром Е6. Микротвердость металлов измеряли согласно ГОСТ 9450-76 посредством статического вдавливания алмазной квадратной пирамидки под нагрузкой. Электропроводность измеряли вольтметром В7-40/4. Пористость определяли методом обнаружения пор при помощи реактивов, дающих с основным металлом окрашенные соединения. Полученные точки подсчитывались при помощи микроскопа на единицу поверхности 1 см. Погрешность составляла $\pm 1,5\%$.

Испытания на истирание проводились на разработанном в СПбГТИ (ТУ) приборе, обеспечивающем возвратно-поступательное движение образца по неподвижной плоскопараллельной хромированной пластине. Одновременно нагрузка на каждый образец составляла 135 г. Образцы истирали в течение 16 ч.

Результаты и их обсуждение

Катодная поляризация электроосаждения серебра из электролита без добавок и в присутствии наноалмазных добавок

Из результатов поляризационных измерений определили, что кинетика катодной реакции разряда серебра включает три стадии: электрохимическую, смешанную и диффузионную. Выделили характерные участки и две площадки предельного тока. По достижении определенного значения потенциала на графиках наблюдается повышение скорости катодного процесса, обусловленное протеканием параллельной реакции выделения водорода.

В работе исследовали влияние наноалмазных добавок в концентрациях ДНА-ТАН - 0,5; 1,0 и 2,0 г/л на катодную поляризацию серебра. Повышение концентрации ДНА-ТАН приводит к небольшому сдвигу поляризации в область отрицательных потенциалов (на 50–70 мВ) и к снижению первого предельно тока при концентрации 2 г/л ДНА. В работе также исследовалось влияние АШ различной модификации на поляризацию серебра и физико-химические свойства. Результаты расчета электропроводности и критерия электрохимического подобия представлены в табл. 1 и 2. Исследование электропроводности серебряного электролита в присутствии изучаемых добавок показало, что электропроводность растворов с углеродными материалами выше, чем без них. Наибольшие изменения наблюдаются в электролите с АШнефрак. Для этого же электролита получили самое высокое значение критерия электрохимического подобия (КЭП). Большое количество свободного углерода (не ДНА) в АШнефрак., по всей видимости, приводит к повышению электропроводности. Это, в свою очередь, ведет к увеличению рассеивающей способности электролита в присутствии добавки. В электролите с добавкой ДНА наблюдали усиление поляризуемости, что также ведет к увеличению КЭП.

Таблица 1. Электропроводность синеродистороданистого электролита серебрения в присутствии добавок

Ток, мА	Без до- бавок	Добавка ДНА, г/л			Добавка АШ нефрак., г/л	Добавка АШ окисл. г/л		
		0,5	0,7	1,0		0,7	0,3	0,5
6	0,0505	0,0554	0,0551	0,0540	0,0634	0,0512	0,0508	0,0508
10	0,0500	0,0549	0,0549	0,0535	0,0630	0,0509	0,0503	0,0503
14	0,0498	0,0552	0,0547	0,0538	0,0628	0,0507	0,0503	0,0502
20	0,0493	0,0546	0,0539	0,0538	0,0621	0,0499	0,0499	0,0497
Среднее значение χ , См/см	0,0499	0,0550	0,0547	0,0538	0,0628	0,0507	0,0503	0,0503

Таблица 2. Влияние добавок на критерий электрохимического подобия

Ток, мА	Без до- бавок	Добавка ДНА, г/л			Добавка АШ нефрак., г/л	Добавка АШ окисл., г/л		
		0,5	0,7	1,0		0,7	0,3	0,5
Среднее значение χ , См/см	0,0499	0,0550	0,0547	0,0538	0,0628	0,0507	0,0503	0,0503
ΔE , мВ	240	260	260	260	240	220	230	215
Δi , А/дм ²	0,3	0,3	3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
χ^* , $\Delta E/\Delta i$, см	3,99	4,77	4,74	4,66	5,03	3,71	3,86	3,60

Свойства серебряных покрытий, полученных из электролитов без добавок и в присутствии наноалмазных добавок

Микротвердость

На рис. 1 приведена зависимость микротвердости серебряных покрытий от плотности тока, на рис. 2 – зависимость микротвердости серебряных покрытий от концентрации добавок.

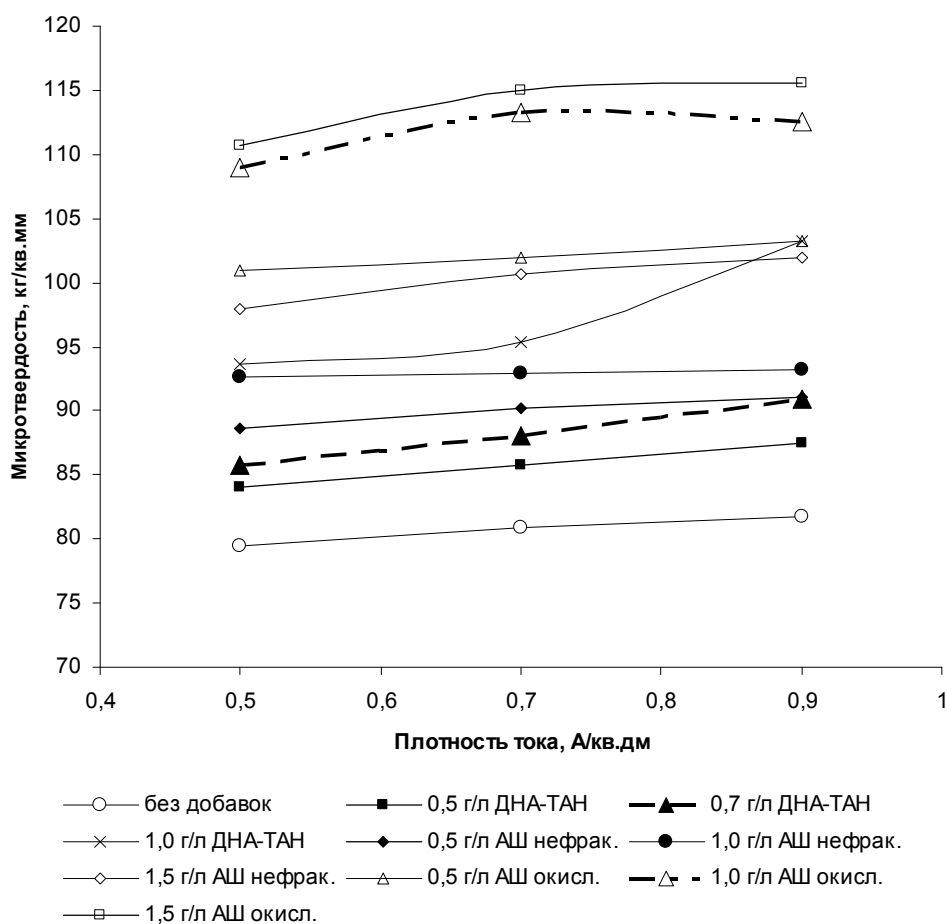


Рис. 1. Зависимость микротвердости серебряных покрытий от плотности тока при разных концентрациях добавок

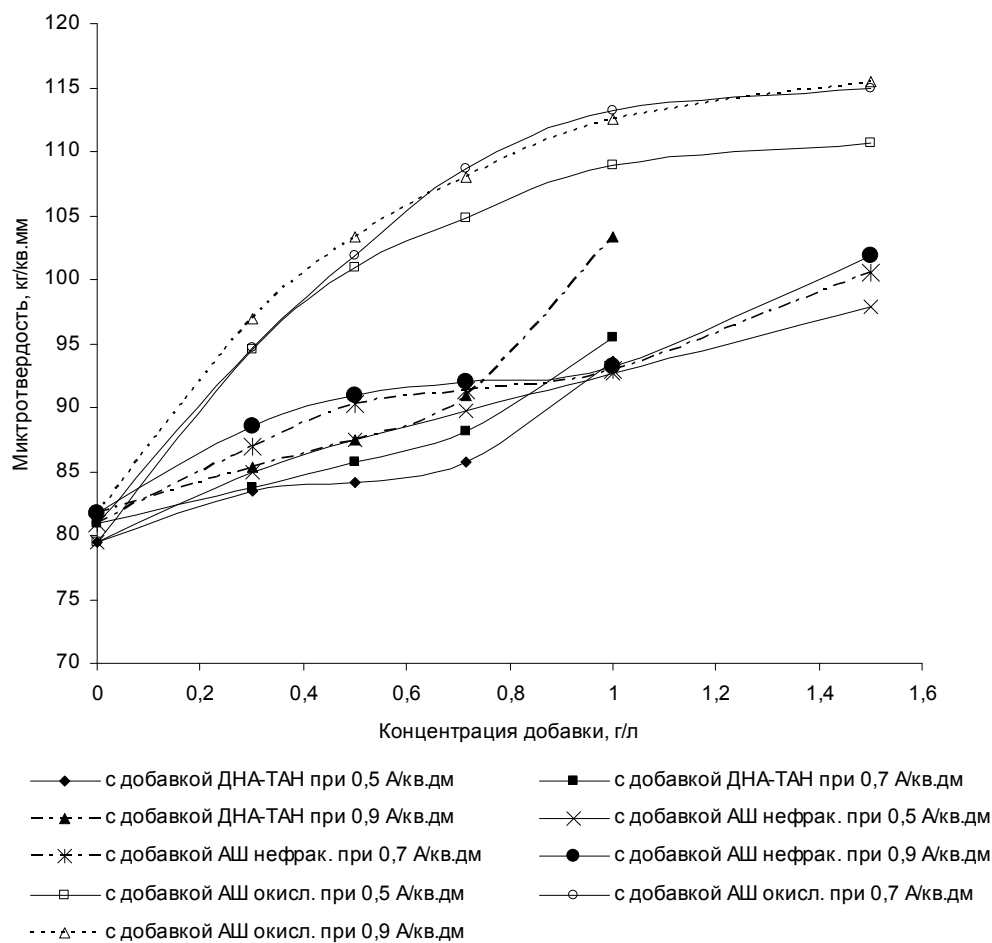


Рис. 2. Зависимость микротвердости серебряных покрытий от концентрации добавки при разных плотностях тока

Из полученных данных следует, что при повышении концентрации добавок, как ДНА, так и АШ разных модификаций, происходит повышение микротвердости серебряных покрытий в среднем на 30–40 % по сравнению с микротвердостью осадков, полученных из электролита без добавок. При этом наибольшее увеличение наблюдается для окисленной шихты. Из предыдущих работ [3–5] известно, что АШ обладает наибольшей адсорбционной способностью.

Удельное электрическое сопротивление

Расчетные значения удельного электрического сопротивления серебряных покрытий в зависимости от плотности тока при различных концентрациях добавок приведены в табл. 3. Видно, что частицы алмазного материала мало включаются в покрытия и практически не влияют на удельное электрическое сопротивление серебряных покрытий, что очень важно для серебряных осадков, которые используют для покрытия контактов. Можно также отметить, что исследуемые добавки уменьшают размер зерна покрытий, что положительно влияет на удельное электрическое сопротивление.

Таблица 3. Удельное электрическое сопротивление серебряных покрытий, полученных при разных плотностях тока и концентрации добавок (Ом·мм²/м)

Плотность тока, мА	Без добавок	Концентрация ДНА, г/л				Концентрация АШ-нефрак., г/л			Концентрация АШ окисл., г/л		
		0,3	0,5	0,7	1,0	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
0,5	0,0180	0,0189	0,0187	0,0188	0,0183	0,0188	0,0185	0,0188	0,0185	0,0184	0,0187
0,7	0,0173	0,0188	0,0185	0,0184	0,0186	0,0189	0,0191	0,0186	0,0180	0,0191	0,0180
0,9	0,0181	0,0191	0,0188	0,0191	0,0185	0,0188	0,0191	0,0189	0,0197	0,0188	0,0188

Пористость

Данные эксперимента представлены на рисунке 3.

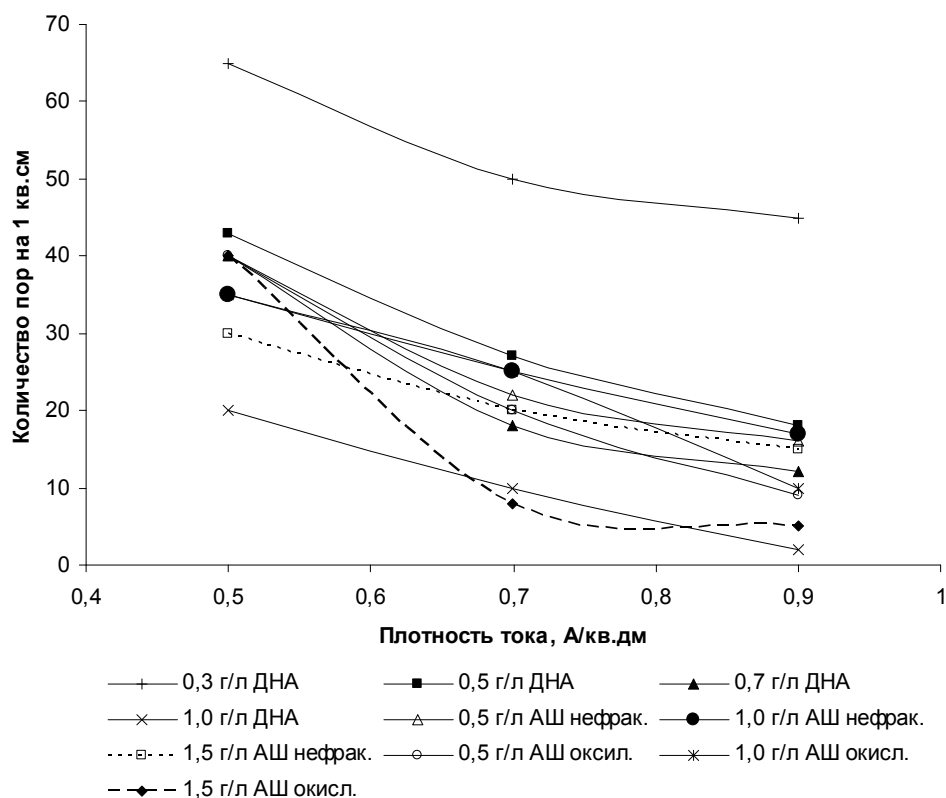


Рис. 3. Зависимость пористости серебряных покрытий от плотности тока при разной концентрации добавок наноалмазов и шихты

Как видно из рис. 3, при увеличении плотности тока пористость серебряных осадков уменьшается. Хорошие результаты получили при всех концентрациях ДНА и АШ. Введение в синеродистороданистый электролит серебрения ДНА и окисленной АШ позволило получить малопористые покрытия при плотности тока 0,9 А/дм². Значительная пористость, наблюдаемая при низкой скорости осаждения ($i = 0,5$ А/дм²), может быть связана с незначительным внедрением добавки в осадок. Так как пористость косвенно характеризует коррозионную стойкость покрытий, то можно говорить о повышении последней в присутствии наноалмазов и при повышении плотности тока. Это объясняется включением частиц в структуру покрытия и уменьшением размеров зерен серебра с повышением скорости осаждения. Из приведенных данных можно заключить, что введение добавок ДНА и шихты в электролит серебрения целесообразно в количестве не менее 0,5 г/л.

Износостойкость

Данные эксперимента сведены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что введение в электролит серебрения добавок наноалмазов и АШ в концентрациях 1,0–1,5 г/л снижает износ покрытий в несколько раз (max – в 4,65 раза). Следует отметить также хорошие показатели износостойкости серебряных покрытий (~5 %), полученных из синеродистороданистого электролита без добавок по сравнению с другими электролитами, для которых износ по массе при аналогичных испытаниях составляет в среднем не менее 10 %. Наименьшему износу в процессе испытаний были подвержены образцы, полученные из синеродистороданистого электролита серебрения с добавкой 1,0 г/л ДНА и 1,5 г/л окисленной АШ. Износ покрытий при данной концентрации добавки составил 1,0-1,5%. На основании полученных данных можно утверждать, что введение наноалмазных частиц в электролит серебрения дает положительные результаты по износостойкости покрытий. Это позволит увеличить срок службы

серебряных покрытий, работающих на истирание. При этом уменьшается расход серебра за счет снижения толщины осадков.

Таблица 4. Изменение массы серебряных покрытий в процессе истирания

Концентрация	Убыль массы, г	Износ по массе, %
Без добавок	0,0007	4,24
	0,0009	5,45
0,3 г/л ДНА	0,0007	4,24
	0,0006	3,64
0,5 г/л ДНА	0,0005	3,03
0,7 г/л ДНА	0,00045	2,73
1,0 г/л ДНА	0,0002	0,91
	0,00015	
0,5 г/л АШ нефрак.	0,0007	4,24
	0,0006	3,64
1,0 г/л АШ нефрак.	0,00065	3,94
	0,00055	3,33
1,5 г/л АШ нефрак.	0,0003	1,81
0,5 г/л АШ окисл.	0,0005	3,03
	0,0006	3,64
1,0 г/л АШ окисл.	0,0004	2,42
	0,00035	2,12
1,5 г/л АШ окисл.	0,0002	1,21

Расчетная толщина покрытия

4,9 мкм

Расчетная масса покрытия

0,016506 г

Выводы

1. Изучение кинетики процесса серебрения показало, что введение алмазосодержащих добавок в электролит не изменяет механизма осаждения серебра, который полностью совпадает с литературными данными. Обработка поляризационных кривых в полулогарифмических координатах показала, что скорость катодного процесса лимитируется диффузией.

2. Электропроводность электролита с алмазосодержащими добавками повышается, особенно в присутствии АШнефрак, при которой получено самое высокое показание критерия электрохимического подобия. Т.о., добавки наноалмазов разных типов увеличивают рассеивающую способность электролитов.

3. Удельное электрическое сопротивление серебряных покрытий возрастает незначительно.

4. Микротвердость серебряных покрытий, полученных из электролита в присутствии наноалмазных материалов, возрастает на 30–40% по сравнению с чистым серебром. Кроме того, закономерно наблюдается повышение микротвердости при увеличении плотности тока от 0,5 до 0,9 А/дм².

5. Добавки ДНА и АШ существенно уменьшают пористость серебряных покрытий. Наибольшее снижение пористости наблюдается при введении в электролит 1 г/л ДНА и 1,5 г/л окисленной АШ при плотности тока 0,9 А/дм².

6. В присутствии одиночных добавок 1 г/л ДНА и 1,5 г/л износ серебряных покрытий снижается почти в 5 раз.

7. Введение в дицианаргентатнороданистый электролит серебрения алмазосодержащих добавок позволяет значительно улучшить физико-химические свойства серебряных покрытий, рекомендованы состав, г/л: Ag – 25-30, K₂CO₃ – 25-30, KCNS – 120-150, ДНА – 1, АШ – 1,5; режимы осаждения: температура электролита – 18-20 °С и плотность тока от 0,5-1,0 А/дм².

Досліджено вплив детонаційних добавок, що містять алмази (детонаційних наноалмазів марки ДНА-ТАН, алмазовміщуючої шихти АШ нефракціонованої і окисленої) на якість срібних покриттів, отриманих з дицианаргентатнороданистого електроліту. Показано, що в присутності добавок електропровідність електроліту підвищується, микротвердість покриття підвищується на

30–40% в порівнянні з мікротвердістю чистого срібла, різко знижується пористість покриттів (з 65 до 2 пір на 1 см²), їх зносостійкість підвищується в 5 разів.

Ключові слова: електрохімічне осадження, детонаційні наноалмази, срібні покриття.

The influence of additives on the detonation of diamond quality silver coating. It is shown that the presence of additives in the electrolyte conductivity increases, the microhardness of coatings is increased by 30-40% compared to the microhardness of pure silver, the coating porosity decreases sharply (from 65 to 2 then to 1 cm²), their durability is increased by 5 times.

Key words: electrochemical deposition, detonation nanodiamond, silver coating.

Литература

1. Буркат Г. К. Электроосаждение драгоценных металлов. - СПб.: Политехника, 2009. – 188 с.
2. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование.–Л.: Машиностроение, 1984. – 86 с.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
4. Долматов В. Ю., Буркат Г. К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 1. – С. 84–95.
5. Получение и свойства электрохимических композиционных покрытий благородными и цветными металлами с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза / В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат, В. Ю. Сабурбаев и др. // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 2. – С. 52–57
6. Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1977. – 88 с.

Поступила 29.03.2011

УДК 57.08

А. П. Возняковский, д-р хим. наук

Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

ДЕТОНАЦИОННЫЙ УГЛЕРОД В ПОЛИМЕРАХ. МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ

Обсуждаются проблемы использования в полимерном материаловедении мелкодисперсных веществ на примере детонационного наноуглерода. Было показано, что модифицирование полимеров с наноуглеродом привести к росту упруго-прочностных параметров, которые не предсказывается классической теорией усиления. Эти особенности наночастиц должны быть приняты во внимание при использовании в практике нанокомпозитных полимеров.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, усиление модели, полимерные нанокомпозиты, полимерные пленки.

Перед современным материаловедением жестко стоит проблема создания материалов нового поколения. В частном случае полимерного материаловедения, исчерпание мономерной и каталитической базы, приводит к необходимости создания композиционных материалов. При этом наиболее перспективными считаются исследования по созданию полимерных нанокомпозитов [1].

Следует отметить, что реальные композиционные эластомерные материалы, находящие промышленное применение, по большей части представляют собой многокомпонентные системы (от 5–6 до 20 компонентов). Выбор ингредиентов, оптимизация состава и режима формирования вулканизационной сетки требуют значительных временных и материальных затрат. В этой связи, наиболее целесообразна работа по выведению на новый уровень свойств материалов уже применяемых на практике, а не создание полностью оригинальных компаундов. В настоящее время превалирует мнение, что основным фактором, определяющим эффективность усиления полимеров