

системах». – Иркутск, 1996. с. 50.

3. Салькова, А.Г. Герметичные аппараты с механическими мешалками / А.Г. Салькова, Е.В. Подоплелов // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2017. – № 1. – С. 49-52.

4. Салькова, А.Г. О герметизации аппаратов с механическими мешалками / А.Г. Салькова, Е.В. Подоплелов // Современные технологии и научно-технический прогресс.

– 2017. – № 1. – С. 58-59.

5. А.с. № 1134227 СССР, Бюл. № 2. Вибромешалка / Салькова А.Г., Кольчуганов В.Н., Кулик Н.Н.

6. Подоплелов, Е.В. Новое высокоэффективное двойное сильфонное уплотнение штоков виброперемешивающих устройств / Е.В. Подоплелов, А.И. Дементьев, И.Ю. Антоненко, Н.А. Корчевин // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2019. – № 1 (61). – С. 14-19.

УДК 621.357.7+547.022

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

sosnina148@mail.ru

Корчевин Николай Алексеевич,

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

korchevinna@yandex.ru

Тюрин Максим Денисович,

аспирант кафедры «Технология электрохимических производств»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИХЛОРЭТИЛАМИДОВ НА КАЧЕСТВО НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A., Tyurin M.D.

## THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF TRICHLOROETHYLAMIDE DERIVATIVES ON THE QUALITY OF NICKEL COATINGS

**Аннотация.** В работе рассмотрен структурный подход к изучению механизма блескообразующего действия органических добавок при электрохимическом никелировании, который заключается в направленном синтезе блескообразующих соединений путем последовательного введения структурных фрагментов в молекулы исследуемых блескообразователей.

**Ключевые слова.** Электрохимическое никелирование, сульфатный электролит, блескообразующие добавки, трихлорэтиламиды сульфоновых кислот.

**Annotation.** The paper considers a structural approach to the study of the mechanism of the gloss-forming effect of organic additives during electrochemical nickel plating, which consists in the directed synthesis of gloss-forming compounds by sequentially introducing structural fragments into the molecules of the studied gloss-forming agents.

**Keyword.** Electrochemical nickel plating, sulfate electrolyte, glitter-forming additives, trichloroethylamides of sulfonic acids.

Никелевые покрытия широко применяются в качестве защитно-декоративных, для повышения сопротивления механическому износу и специальных целей. Так как никель обладает выраженной способностью к пассивированию, то его покрытия имеют высокую коррозионную стойкость в растворах щелочей, некоторых органических кислот и в атмосфере [1, 2].

К качеству получаемых покрытий предъявляются высокие требования, что

стимулирует проведение научно-исследовательских работ в области никелирования, направленных, прежде всего, на обеспечение формирования блестящих покрытий. По данным обзора [3] примерно 80 % наносимых никелевых покрытий преследуют декоративные цели, то есть наносятся как блестящие.

Основным преимуществом блестящих осадков никеля по сравнению с матовыми являются экономия металла, устранение трудоемкой, дорогостоящей и вредной операции

полирования и связанных с нею дополнительных расходов на материалы и рабочую силу. Поэтому получение блестящих никелевых покрытий непосредственно в гальванической ванне и исследование процесса электрохимического никелирования с органическими веществами является актуальным для развития современных технологий.

Наиболее часто для получения никелевых покрытий применяют различные разновидности электролита Уоттса, который позволяет получать качественные блестящие покрытия только при введении в электролит специальных добавок, как правило, органической природы [4]. Введение добавок, обеспечивающих осаждение блестящих осадков, может как положительно, так и отрицательно сказываться на свойствах получаемых покрытий. Поэтому круг применяемых добавок непрерывно расширяется, причем они используются как в виде индивидуальных соединений, так и в виде смесей двух и даже более органических веществ. Несмотря на определенный прогресс в развитии теории блескообразующего действия, поиск новых блескообразователей осуществляется в основном на эмпирической основе. В настоящее время известны сотни органических веществ, которые могут применяться в этом качестве [5], но только некоторые из них входят в состав стандартных электролитов, применяемых для промышленного никелирования [6]. К используемым добавкам предъявляется широкий набор требований технологического, экономического и экологического характера, которым в целом не всегда отвечают даже широко применяемые вводимые реагенты.

Параллельно с разработкой новых типов электролитов, содержащих блескообразующие органические соединения, проводятся исследования и по механизму блескообразующего действия, которые условно можно разделить на две группы. Первая группа объединяет исследования влияния добавок на морфологию и текстуру осадка. При этом молекула добавки рассматривается целиком и учитывается только влияние отдельных групп на возможность адсорбции добавки на поверхности осадка или возможность образования комплексных соединений в электролите с учетом структурного преобразования разряжающегося комплекса [7]. Вторая группа исследований механизма блескообразования хотя и рассматривает молекулу до-

бавки в целом, но выделяет в ней отдельные фрагменты, ответственные за определенные функции при блескообразовании (выравнивание поверхности осадка, блескообразующий эффект, антипиттинговый эффект и т.п.). С использованием такого подхода еще в середине прошлого века были предприняты первые попытки классификации блескообразователей [8]. В зависимости от наличия определенных функциональных групп в молекуле добавки все блескообразователи были разбиты на два класса. На практике часто рекомендуется использование в процессе никелирования добавок обоих классов [7], что усложняет аналитический контроль производства и корректировку ванн. Исходя из того, что за эффект образования блестящих покрытий отвечают только определенные группировки, которые соответствуют первому или второму классу блескообразователей, в литературе известны попытки направленного синтеза добавок, фрагменты которых соответствуют разным классам. Так, в работе [9] предложено объединить в одной молекуле эффект блескообразователей первого (сахарин) и второго класса (бутиндиол) и исследовано поведение при электроосаждении никеля N-бутинолсахарина, который был предложен как добавка к электролитам блестящего никелирования.

Именно такой подход, заключающийся в направленном изменении структуры добавки, исследованной ранее, использован нами при исследовании блескообразователей нового типа – трихлорэтиламидов карбоновых и сульфоновых кислот [10]. В работе [11] нами уже были представлены результаты блескообразующего действия некоторых представителей этих соединений.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию влияния производных трихлорэтиламидов сульфоновых кислот, содержащих различные функциональные группы, на процесс электроосаждения никеля из сульфатного электролита. Нами были исследованы производные трихлорэтиламидов сульфоновых кислот, содержащие гидроксильный (I), тиомочевинный (II), дитиооксамидный (III), фенилтиомочевинный (IV), хлорацетамидный (V), метоксифенильный (VI), метилфенильный (VII), антраценовый (VIII) и бромфенольный (IX) заместители.

Блескообразующее действие органических веществ на процесс электрохимического никелирования изучали в термостатируе-

мой электрохимической ячейке в сульфатном электролите состава (г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 240,  $\text{NaCl}$  – 15,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30, pH  $4,8 \pm 0,2$ . Температура  $50 \pm 1$  °С. Электролит готовили на дистиллированной воде и очищали от примесей железа и цинка по методике, представленной в работе [4]. Уровень pH регулировали добавлением в электролит соляной кислоты или карбоната никеля и контролировали с помощью pH-метра. В очищенный электролит вводили добавки трихлорэтиламидов в количестве, приведенном в таблице. Добавки предоставлены Иркутским институтом им. Фаворского СО РАН и получены по методикам, изложенным в работах [12-14]. Исследованные трихлорэтиламиды не растворяются в воде и для введения в электролит их растворяли в минимальном количестве этилово-

го спирта. Влияние плотности тока и концентрации органических добавок, а также кроющую способность используемого электролита предварительно определяли в угловой ячейке Хулла при силе тока 1 А в течение 10 мин. В качестве образцов для нанесения покрытий использованы стальные пластины (Ст.3), которые перед никелированием обрабатывали стандартными методами [4]. Толщина наносимого никелевого покрытия во всех случаях составляла 20 мкм. Необходимое время электролиза определяли с учетом толщины покрытия по закону Фарадея. Качество покрытий на начальном этапе оценивали визуально. Основными критериями оценки качества никелевого покрытия являлись блеск и пористость получаемого покрытия (таблица 1, рисунок 1).

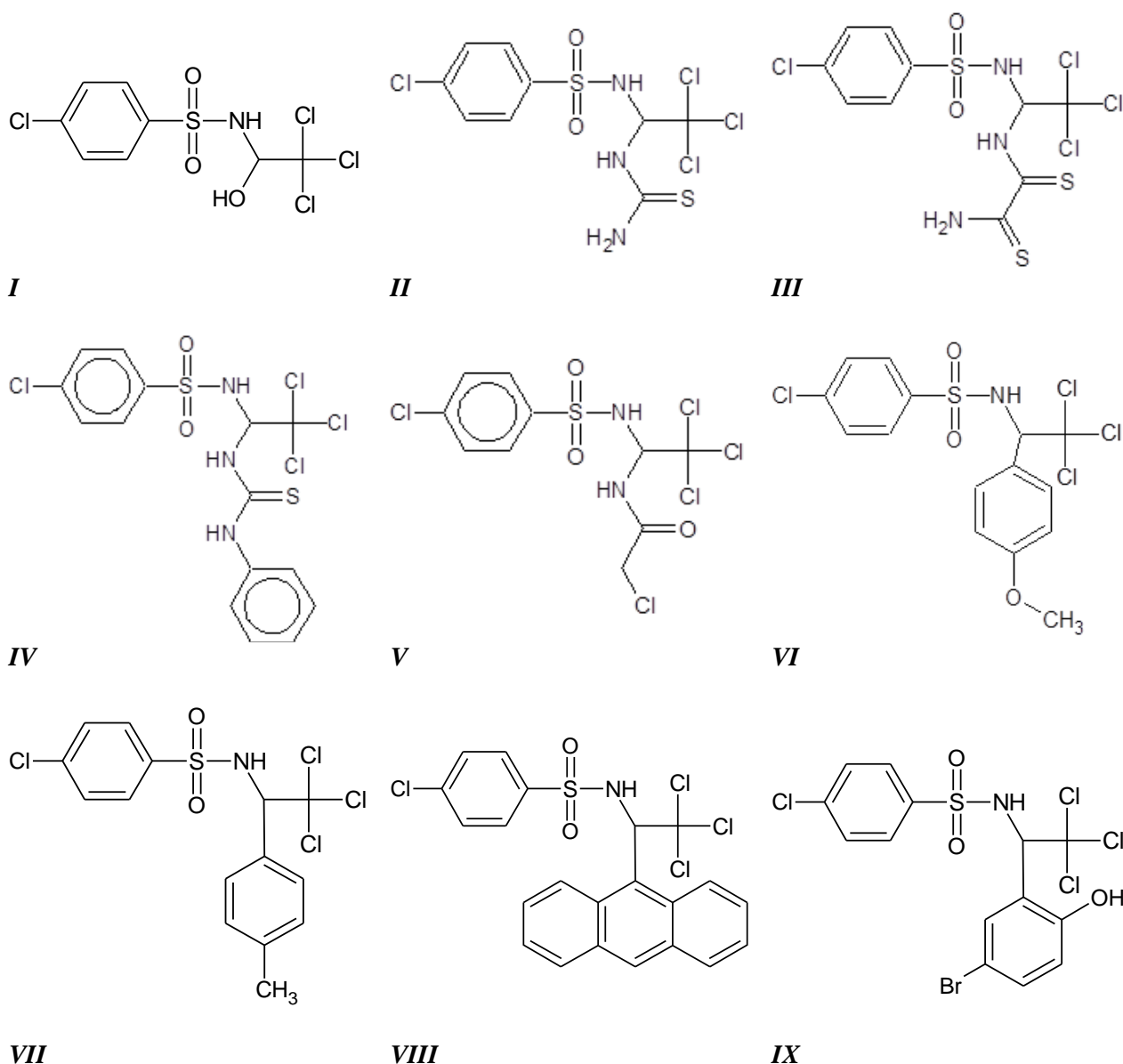


Таблица 1 – Оптимальные условия получения и качественная характеристика никелевых покрытий в присутствии различных трихлорэтиламидов

| Номер добавки | Концентрация, г/л | Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> | Выход по току, % | Блеск покрытия |                | Пористость покрытия, пор/см <sup>2</sup> |
|---------------|-------------------|-----------------------------------|------------------|----------------|----------------|--|
|               |                   |                                   |                  | визуально      | единицы блеска |  |
| I             | 0,30              | 7-10                              | 98-99            | блестящее      | 140            | 2,7                                      |
|               | 0,35              | 2-7                               | 96-98            | блестящее      | 136            | 2,3                                      |
|               | 0,40              | 2-5                               | 94-97            | полублестящее  | 86             | 3,0                                      |
| II            | 0,015             | 14-18                             | 97-98            | блестящее      | 176            | 2,3                                      |
|               | 0,02              | 14-18                             | 95-97            | полублестящее  | 125            | 1,7                                      |
|               | 0,03              | 16-17                             | 93-95            | матовое        | 107            | 0,5                                      |
| III           | 0,01              | 10-14                             | 98-99            | блестящее      | 165            | 1,0                                      |
|               | 0,02              | 10-12                             | 96-98            | полублестящее  | 94             | 2,2                                      |
|               | 0,03              | 2-7                               | 96-98            | матовое        | -              | 2,8                                      |
| IV            | 0,01              | 3-7                               | 96-97            | матовое        | -              | 2,2                                      |
|               | 0,04              | 4-8                               | 97-98            | матовое        | -              | 1,3                                      |
|               | 0,1               | 2-8                               | 95-98            | полублестящее  | 100            | 1,0                                      |
|               | 0,2               | 4-8                               | 95-99            | блестящее      | 158            | 0,5                                      |
| V             | 0,1               | 4-10                              | 95-97            | матовое        | -              | 1,1                                      |
|               | 0,2               | 6-12                              | 98-99            | блестящее      | 158            | 0  |
|               | 0,3               | 4-12                              | 93-96            | полублестящее  | 78             | 2,1                                      |
| VI            | 0,10              | 4-6                               | 97-98            | блестящее      | 148            | 3,3                                      |
|               | 0,20              | 5-6                               | 96-98            | полублестящее  | 102            | 3,5                                      |
|               | 0,30              | 5-6                               | 97-98            | матовое        | -              | 2,7                                      |
| VII           | 0,1               | 2-7                               | 96-98            | матовое        | -              | 1,2                                      |
|               | 0,5               | 2-7                               | 97-98            | матовое        | -              | 2,2                                      |
|               | 0,9               | 2-5                               | 97-98            | матовое        | -              | 2,1                                      |
| VIII          | 0,05              | 2-7                               | 96-98            | матовое        | -              | 4,7                                      |
|               | 0,1               | 2-7                               | 97-98            | матовое        | -              | 5,2                                      |
|               | 0,2               | 2-7                               | 96-98            | матовое        | -              | 5,8                                      |
| IX            | 0,25              | 8-10                              | 97-98            | полублестящее  | 99             | 2,1                                      |
|               | 0,3               | 2-7                               | 95-97            | полублестящее  | 92             | 3,2                                      |
|               | 0,5               | 2-10                              | 96-98            | матовое        | -              | 3,5                                      |

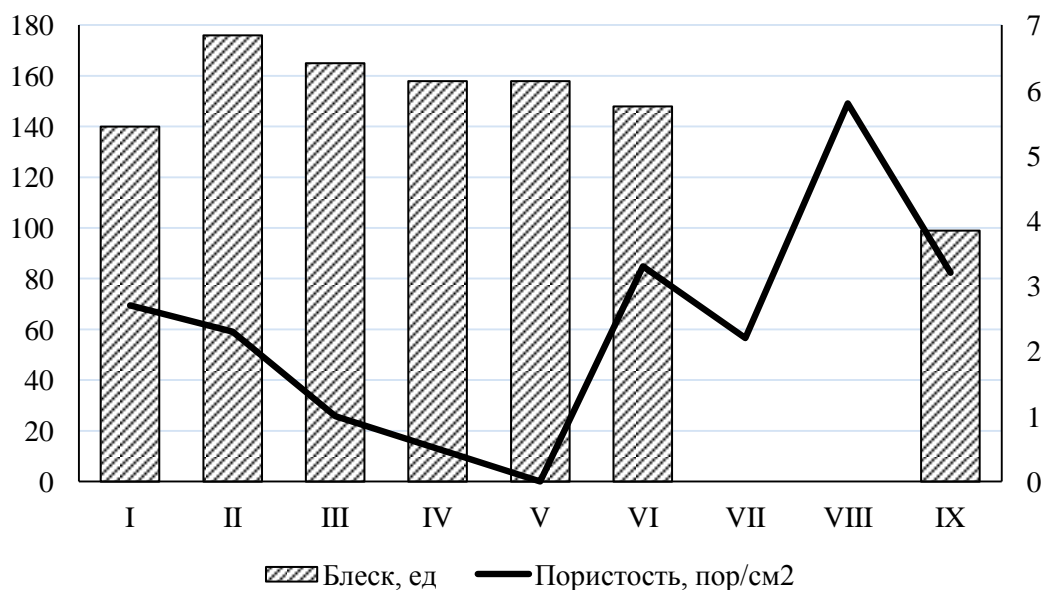


Рисунок 1 – Показатели блеска и пористости никелевых покрытий в присутствии различных трихлорэтиламидов

Таблица 2 – Результаты элементного анализа никелевых покрытий

| Номер добавки | Массовая доля элемента, % |      |         |          |
|---------------|---------------------------|------|---------|----------|
|               | никель                    | сера | углерод | кислород |
| I             | 96,10                     | -    | 3,90    | -        |
| II            | 95,47                     | -    | 2,85    | 1,68     |
| III           | 92,90                     | -    | 4,97    | 2,13     |
| IV            | 94,41                     | 0,49 | 3,20    | 1,90     |
| V             | 94,70                     | -    | 3,60    | 1,70     |
| VI            | 99,60                     | 0,40 | -       | -        |
| VII           | 94,23                     | -    | 5,77    | -        |
| VIII          | 95,40                     | -    | 2,60    | 2,00     |
| IX            | 95,00                     | 0,10 | 4,90    | -        |

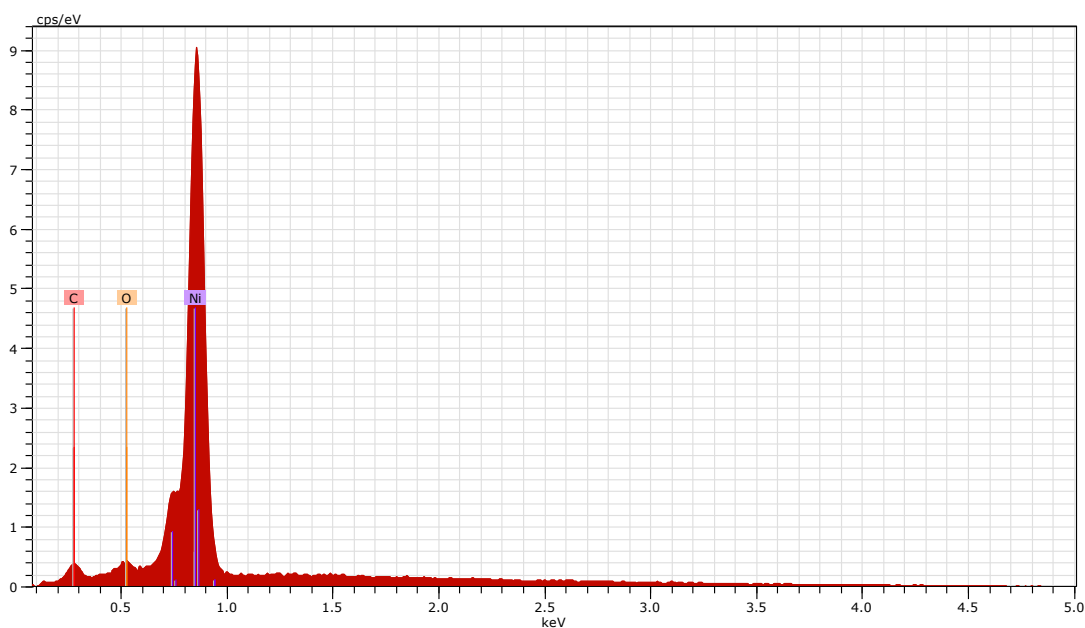


Рисунок 2 – Диаграмма спектрального анализа состава покрытия, полученного в присутствии трихлорэтиламида с тиомочевинным заместителем (II) концентрацией 0,015 г/л и плотности тока 16 А/дм<sup>2</sup>

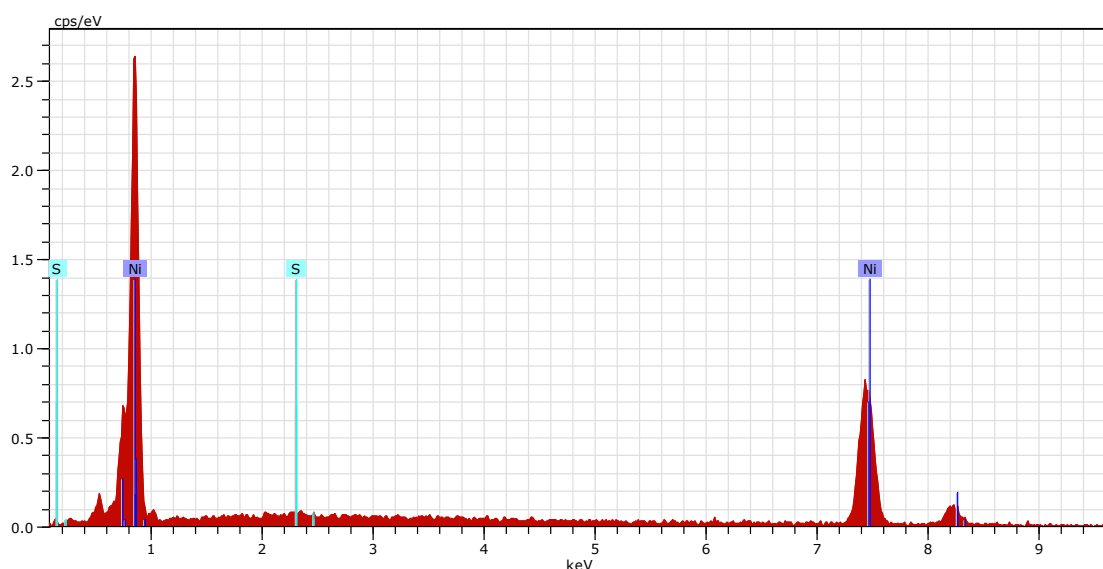


Рисунок 3 – Диаграмма спектрального анализа состава покрытия, полученного в присутствии трихлорэтиламида с метоксифенильный заместителем (VI) концентрацией 0,01 г/л и плотности тока 6 А/дм<sup>2</sup>

Количественный показатель блеска определяли с помощью блескомера БФ5-45/0/45. Экспериментально показано, что соединения **I – VI** обладают блескообразующим действием и их эффективность зависит от концентрации добавки и плотности тока. Максимальный показатель блеска получен с добавкой трихлорэтиламида с тиомочевинным заместителем (**II**) и составляет 176 единиц блеска (рисунок 1). Соединения **VII – VIII**, содержащие метилфенильный (**VII**) и антраценовый (**VIII**) заместители не дают блестящих покрытий, а трихлорэтиламид с бромфенольным заместителем (**IX**) дает только полублестящее никелевое покрытие.

Пористость никелевых покрытий определяли путем наложения фильтровальной бумаги, смоченной раствором гексацианоферрата калия и хлорида натрия [15]. Во всех случаях были получены покрытия, обладающие низкой пористостью. Наименьшей пористостью обладало никелевое покрытие полученное в присутствии соединений **II, IV, V**. Пористость никелевого покрытия, полученного с остальными добавками, также существенно ниже, чем пористость покрытия, полученного в присутствии тиомочевины (60 пор/см<sup>2</sup>).

Методом рентгено-спектрального энергодисперсионного микроанализа проведен элементный анализ блестящих качественных покрытий (таблица 2, рисунок 2 и 3). Установлено, что вхождение серы в состав покрытия не является определяющим фактором для получения необходимого блеска. Так покрытия с добавками **I, II, III** и **V** обладают блескообразующим действием, однако, не содержат в своем составе серу, что по мнению авторов [16] является определяющим для получения блестящих покрытий с серосодержащими добавками.

Таким образом, представленные результаты показывают, что введение структурных фрагментов в органическую молекулу с известным блескообразующим действием дают блескообразователи новой структуры. Выявление таких блескообразующих фрагментов может способствовать развитию теории блескообразования и позволяет осуществлять направленный синтез добавок, обладающих высокой эффективностью. Дальнейшее исследование будут направлены на изучение комплексобразующей способности полученных добавок и возможность их адсорбции на поверхности катода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю.Ю.Матулиса. Вильнюс: МИНТИС, 1969. 615 с.
2. **Jelinek T.W.** Praktische Galvanotechnik Eugen Y. Leuze Verlag, 2005. 623 p.
3. Sadiku-Agboola O., Sadiku E.R., Biotidara O.F. The properties and the effect of operating parameters on nickel plating (review) // Int. J. Phys. Sci. 2012. V. 7. P. 349.
4. **Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.** Никелирование: учебное пособие. [Под ред. В.Н. Кудрявцева]. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 192 с.
5. **Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Keshavars Alireza, Iglauer Stefan.** Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review // Journal of Applied Electrochemistry. 2019. V.49, №.9. P.847-870.
6. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.
7. **Гудин Н.В.** Роль структурных факторов при электроосаждении металлов из растворов комплексов. Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 9. С. 10-18.
8. **Матулис Ю.Ю.** Электроосаждение блестящих защитно-декоративных покрытий. Журнал Всесоюзного Химического общества им. Д.И. Менделеева. 1963. Т. 8. № 5. С. 482-493.
9. **Моцкуте Д., Бернотене Г., Буткене Р.** Поведение сахарина и его производных при электроосаждении металлов группы железа из кислых электролитов. Электрохимия. 1996. Т. 32. № 12. С. 1472-1476.
10. Патент № 2583569 РФ. Способ получения блестящих никелевых покрытий: опубл. 10.05.2016 /Розенцвейг И.Б., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. и др.
11. **Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н., Русавская Н.В., Данченко И.А., Истомина Н.В., Корчевин Н.А.** Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразова-