

УДК 541.135.2+621.357.73

Сосновская Нина Геннадьевна,

к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: sosnina148@mail.ru

Корчевин Николай Алексеевич,

д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: korchevinna@yandex.ru

Истомина Алена Андреевна,

к.т.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: alenaist@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A., Istomina A.A.

THE EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL COATINGS

Аннотация. Рассмотрено влияние структуры различных групп органических соединений на физико-механические свойства полученных никелевых покрытий. Показано, что физико-химические свойства никелевых покрытий зависят от структуры введенных в сульфатный электролит никелирования органических добавок.

Ключевые слова: органические добавки, сульфатный электролит никелирования, микротвердость, пористость, блеск.

Abstract. The influence of the structure of various groups of organic compounds on the physico-mechanical properties of the obtained nickel coatings is considered. It is shown that the physico-chemical properties of nickel coatings depend on the structure of organic additives introduced into the sulfate electrolyte of nickel plating.

Keywords: organic additives, sulfate electrolyte nickel plating, microhardness, porosity, gloss.

Никелевые покрытия широко распространены в машиностроении, приборостроении, автомобильной промышленности и других отраслях, вследствие хороших физико-химических свойств. Широкое распространение никеля в гальванотехнике объясняется прежде всего его физико-механическими свойствами. Никелевые покрытия хорошо полируются до зеркального блеска и приобретают красивый декоративный вид благодаря образованию пассивной пленки на поверхности. Являясь, в основном, защитно-декоративным покрытием, никель способен надежно защитить железо от коррозии только при условии беспористости осадка [1, 2]. Для снижения пористости и повышения твердости никелевых покрытий в электролиты никелирования вводят органических блескообразующих добавок, позволяющие получать блестящие никелевые покрытия без полировки. В мировой гальванотехнике более 80 % никелевых гальванопокрытий осаждают непосредственно из ванн блестящего

никели [3, 4, 5].

Органические добавки значительно увеличивают микротвердость покрытий, улучшают внешний вид, снижают пористость, но также приводят и к увеличению внутренних напряжений покрытия.

Для получения блестящих никелевых покрытий предложены разнообразные добавки, относящиеся к различным классам органических соединений. Многие из них оказывают выравнивающее действие – сглаживают микропрофиль поверхности и уменьшают пористость осадков. Обычно в электролит вводят несколько органических добавок, которые при совместном действии не только придают блеск, но и изменяют некоторые физико-химические свойства никелевого покрытия [6, 7, 8].

Целью работы является исследование влияния блескообразующих добавок на свойства никелевых покрытий, таких как внешний вид покрытия, микротвердость и пористость.

Состав электролита и режим электроосаждения оказывает большое влияние на физико-механические свойства никелевых покрытий. Для никелирования применяются сульфатные, хлоридные, сульфаматные, борфторидные, кремнефторидные и другие электролиты [4].

Наибольшее распространение в промышленности получили сульфатные электролиты, в которых сульфат никеля является основным компонентом электролита, борная кислота вводится для регулировки pH, а хлорид-ионы для депассивации анодов [3, 5]. Исследования проводили в сульфатном электролите никелирования следующего состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 270 г/л; $NaCl$ – 15 г/л; H_3BO_3 – 30 г/л. Электроосаждение проводили при pH = 5,0 и температуре 50 °С, диапазон плотностей тока подбирали для каждой исследуемой добавки исходя из внешнего вида никелевого покрытия [4]. Толщина никелевых покрытий во всех опытах составляла 20 мкм.

Для сравнения физико-механических свойств исследованы никелевые покрытия, полученные с блескообразующими добавками, представленными в таблице 1. Оптимальные условия получения и характеристики полученных никелевых покрытий представлены в таблице 2.

Блеск никелевых покрытий определяли с помощью блескомера БФ5М-45/0/45. Установлено, что все исследуемые органические добавки дают блестящие никелевые покрытия, а показатели блеска составляют от 101 до 158 единиц.

Измерения твердости образцов проводили на микротвердомере DuraScan 70 с применением трехгранной пирамиды Виккерса по ГОСТ 2999-75. Во время испытаний были обеспечены: перпендикулярность приложения и плавное возрастание нагрузки 0,1 кг в течение 10-15 с. Выполняли серию из 5 испытаний в заданных точках, расстояние между центром отпечатка и краем соседнего отпечатка или краем образца выдерживалось не менее 2,5 длины диагонали отпечатка.

Результаты определения микротвердости образцов представлены в таблице 2 и на рисунке 1. Установлено, что при введении органических добавок микротвердость никелевых покрытий увеличивается по сравнению с чистым электролитом. При чем введе-

ние в электролит добавок I и II повышает микротвердость незначительно, а добавки III, IV и V увеличивают твердость покрытий в 2 раза. На рисунке 1 видно, что чем ниже показатель блеска покрытия, тем меньше его твердость. И, наоборот, чем выше показатель блеска, тем выше микротвердость никелевого покрытия.

Таблица 1. Используемые блескообразующие добавки

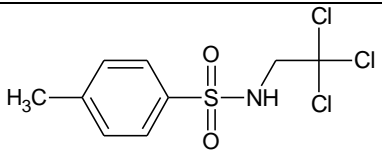
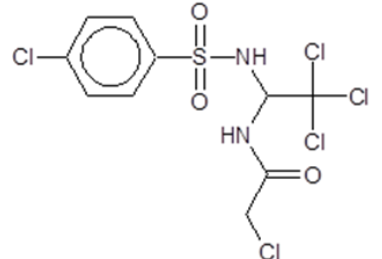
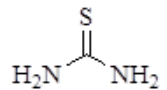
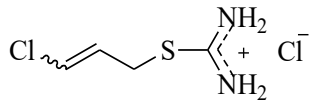
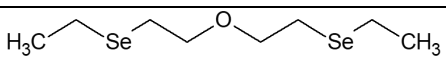
Номер добавки	Органическое соединение
I	 <p>4-метил-N-(2,2,2-трихлорэтил)бензолсульфонамид</p>
II	 <p>2-хлор-N-(2,2,2-трихлор-1-((4-хлорфенил)сульфонил)амино)этил)ацетамид</p>
III	 <p>тиомочевина</p>
IV	 <p>1-хлораллилизотиуроний хлорид</p>
V	 <p>6-окса-3,9-диселенаундекан</p>

Таблица 2. Оптимальные условия получения и характеристика никелевых покрытий

Добавка	Плотность тока, А/дм ²	Концентрация, г/л	Качество покрытия (внешний вид)	Блеск, единицы	Пористость, пор/см ²	Микротвердость по Виккерсу (HV), кгс/мм ²
без добавки	4-5	-	матовое	0	60-70	260
I	5-6	0,1-0,3	блестящее	146	0,3-0,6	440
II	6-12	0,1-0,3	блестящее	101	0-0,2	358
III	0,7-1,0	0,3-0,4	блестящее	148	35-40	536
IV	18-20	1,0-1,2	блестящее	158	0,6-0,8	526
V	15-18	0,01-0,02	блестящее	138	2-5	543

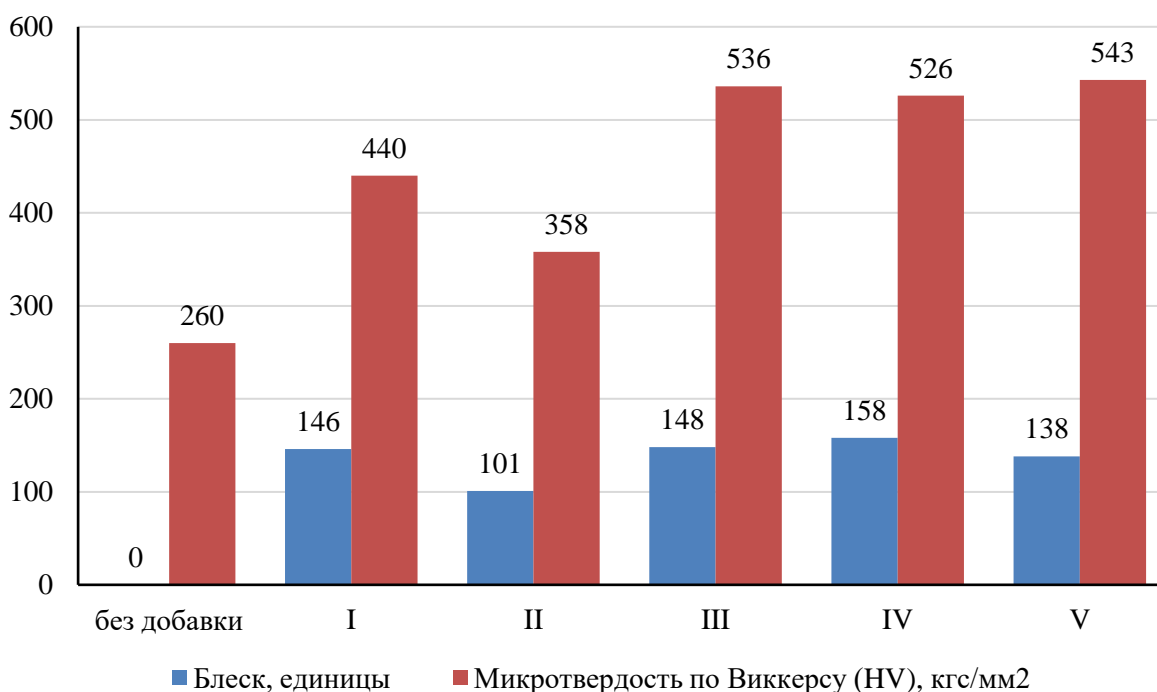
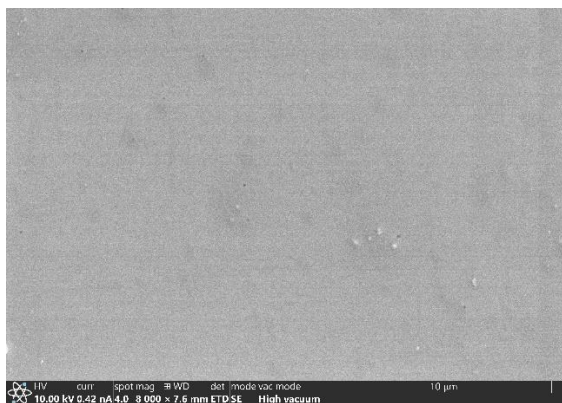


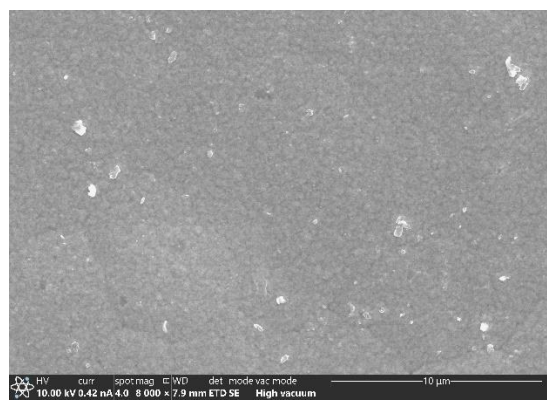
Рисунок 1. Гистограмма блеска и микротвердости никелевых покрытий

Однослойные никелевые покрытия имеют большое количество пор, что приводит к низким показателям твердости и снижению коррозионной стойкости. Пористость никелевых покрытий определяли методом нанесения раствора по ГОСТ 9.302-88. При проведении исследования на подготовленную деталь накладывали фильтровальную бумагу, смоченную раствором $K_3Fe(CN)_6$ (10 г/л) и $NaCl$ (20 г/л) и выдерживали в течение 10 мин при температуре 18-25 °С [5]. Установлено, что самый высокий показатель пористости наблюдается у матовых никеле-

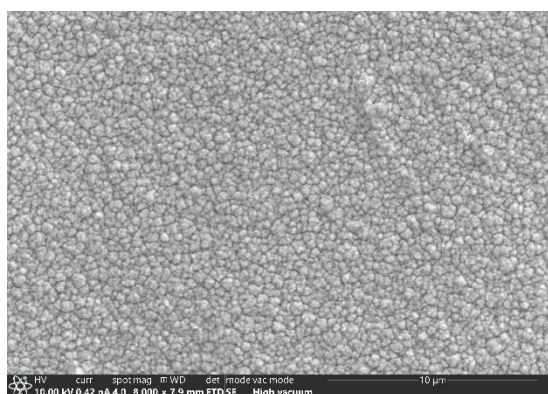
вых покрытий. При введении в электролит добавки III (тиомочевина) пористость снижается почти в 2 раза, но все равно остается достаточно высокой. Несмотря на высокие показатели блеска, вероятно поэтому тиомочевину не применяют в промышленных электролитах никелирования. Однако, производное тиомочевины – изотиурониевая соль (добавка IV) значительно снижает пористость покрытия, практически при тех же показателях блеска и микротвердости поверхности [9, 10].



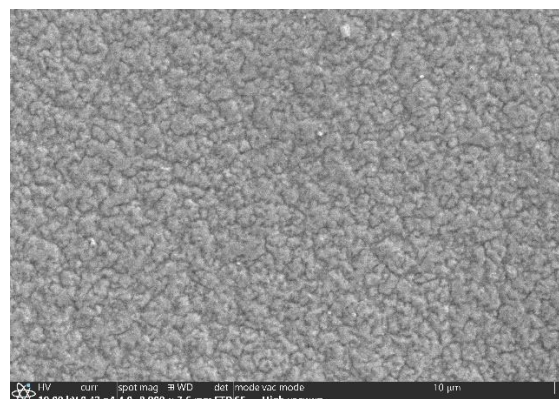
Добавка III
(тиомочевина)



Добавка IV
(1-хлораллилизотиуроний хлорид)



Добавка V
(6-окса-3,9-диселенаундекан)



Добавка II
(2-хлор-N-(2,2,2-трихлор-1-[[4-хлорфенил]сульфонил]амино}этил)ацетамид)

Рисунок 2. Визуализация структуры покрытия с органической добавкой (x8000)

Фотографирование поверхности образцов и визуализацию структуры покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S. На рисунке 2 видно, что введение органической добавки в электролит изменяет структуру никелевого покрытия. Так тиомочевина (добавка III) позволяет получить блестящее мелкокристаллическое покрытие, а производное тиомочевины (добавка IV) дает уже

более выраженную структуру поверхности и повышенный показатель блеска. Добавки II и V дают еще более развитую поверхность никелевого покрытия, однако показатель блеска при этом снижается.

Таким образом, установлено, что физико-химические свойства никелевых покрытий зависят от структуры введенных в сульфатный электролит никелирования органических добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямпольский, А.М. Краткий справочник гальванотехника / А.М. Ямпольский, В. А. Ильин – Л.: Машиностроение, 1981 – 269 с.
2. Свирь, К.А. Влияние блескообразующих добавок на физико-химические свойства никелевых покрытий // К.А. Свирь, Э.Д. Османова, Г.К. Буркат // Известия СПбГТИ(ТУ) – 2017. – Т.41. – С. 44-49.
3. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий. / М.А. Дасоян, И.Я Пальмская, Е.В. Сахарова – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с. – ISBN 5-217-00381-2
4. Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с. ил. – ISBN: 5-7245-0533-9.

5. **Мамаев, В.И.** Никелирование / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с. – ил., табл.; 21. – ISBN 978-7237-1150-1.

6. **Сосновская, Н.Г.** Структурный подход к разработке блескообразующих добавок в электролит никелирования / Н.Г. Сосновская, Н.В. Истомина, В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–19 мая 2023 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2023. – С.180-183.

7. **Истомина, Н.В.** Блестящее никелирование: проблемы и перспективы / Н.В. Истомина, Н.Г. Сосновская, А.О. Полякова // Вестник Ангарской гос. тех. академии. – 2014. – № 8. – С. 77-80.

8. **Березин, Н.Б.** Развитие теории блескообразования / Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, № 9. – С. 60-63.

9. **Иванова, А.О.** Использование добавок изотиурониевых солей в технологии блестящего электрохимического никелирования / А.О. Иванова, Н.Г. Сосновская, В.С. Никонова, Е.П. Леванова, С.И. Попов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т.7, №4. – С. 136-141.

10. **Сосновская, Н.Г.** Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей / Н. Г. Сосновская, Н. В. Истомина, Л. М. Синеговская, И. Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т.27, № 4. – С. 4-11.

УДК 541.135.2+621.357.7

*к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: sosnina148@mail.ru*

*д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: korchevinna@yandex.ru*

*д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: prorector@angtu.ru*

СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД В СОЗДАНИИ НОВЫХ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A., Istomina N.V.

A STRUCTURAL APPROACH TO THE CREATION OF NEW GLOSS-FORMING ADDITIVES

Аннотация. Впервые предложен структурный подход к изучению блескообразующего действия органических добавок, заключающийся в направленном синтезе соединений путем последовательного введения структурных фрагментов в молекулы органических веществ. Показано, что введение структурных фрагментов в органическую молекулу с известным блескообразующим действием дают блескообразователи новой структуры.

Ключевые слова: блескообразователи, электрохимическое никелирование, трихлоэтиламиды, изотиурониевые соли, гетероциклические и элементоорганические соединения.

Abstract. For the first time, a structural approach to the study of the gloss-forming effect of organic additives is considered, which consists in the directed synthesis of compounds by sequentially introducing structural fragments into molecules of organic substances. It is shown that the introduction of structural fragments into an organic molecule with a known gloss-forming effect gives gloss-forming agents of a new structure.

Keywords: gloss forming agents, electrochemical nickel plating, trichloethylamides, isothiuronium salts, hetero-cyclic and organoelement compounds.