

**Скулин Борис Александрович,**

аспирант кафедры «Технология электрохимических производств»  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: skulin1998@mail.ru

**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»

## **ВЛИЯНИЕ 2,6-БИСИЗОТИУРОНИЙ-9-СЕЛЕНАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН ДИГИДРОБРОМИДА НА КАЧЕСТВО НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Skulin B.A., Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A.**

## **INFLUENCE OF 2,6-BISISOTHIURONIUM-9 SELENABICYCLO[3.3.1]NONANE DIHYDROBROMIDE ON THE QUALITY OF NICKEL COATINGS**

**Аннотация.** Изучены свойства 2,6-бисизотиуроний-9-селенабицикло[3.3.1]нонан дигидробромида на процесс получения никелевого покрытия электрохимическим способом. Исследования проводились путем получения блестящего покрытия из никеля при различных концентрациях добавки и режимах электролиза. Качество полученных никелевых покрытий определялось путем качественного и количественного анализа блеска, количества пор и спектрального анализа покрытий.

**Ключевые слова:** никелирование, никель, блескообразователь, покрытие, сернокислый электролит, ячейка Хулла, электролиз, блеск, пористость, спектральный анализ.

**Abstract.** The properties of 2,6-bisothiuronium-9-selenabicyclo[3.3.1]nonane dihydrobromide on the process of producing nickel coating by electrochemical method were studied. The study was carried out by obtaining a shiny nickel coating at different concentrations of this additive and electrolysis modes. The quality of the resulting nickel coatings was determined by qualitative and quantitative analysis of gloss, the number of pores and spectral analysis of the coatings.

**Keywords:** nickel plating, nickel, brightener, coating, sulfuric acid electrolyte, Hull cell, electrolysis, gloss, porosity, spectral analysis.

Никелевое покрытие обладает высокой стойкостью в агрессивных средах, хорошими декоративными качествами, высокой износостойкостью, пластичностью и легкостью в полировке. За счет таких качеств они нашли широкое применение в производстве. Для улучшения защитно-декоративных свойств никелевого покрытия используют электролиты, содержащие блескообразующие добавки. На данный момент известно большое количество органических соединений, обладающих блескообразующим действиями. Однако из-за разнообразных требований к качеству получения покрытия стимулируют проведение научно-исследовательских работ по созданию новых типов блескообразующих добавок [1,2].

При производстве блестящих покрытий используют комплекс добавок, состоящий из нескольких органических соединений различных групп. Это со-

здает проблемы, когда нужно проанализировать электролит на содержание добавок, которые входят в электролит, после определенного времени работы для корректировки раствора электролита [3].

Данная работа посвящена изучению влияния органической добавки на процесс блестящего никелирования в стандартном сернокислом электролите. В качестве изучаемой добавки исследован 2,6-бисизотиуроний-9-селенабицикло[3.3.1]нонан дигидробромид (рис. 1). В ходе исследований определяли блеск, пористость и элементный состав полученных никелевых покрытий.

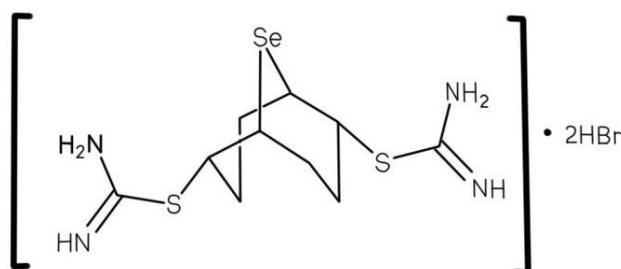


Рисунок 1 – 2,6-бисизотиуроний-9-селенабицикло[3.3.1]нонан дигидробромид

В качестве основного электролита был выбран сернокислый, следующего состава: семиводный сульфат никеля 270 г/л; хлорид натрия 15 г/л и борная кислота 40 г/л. Очистку электролита проводили с помощью 30 % перекиси водорода и активированного угля. Кислотность электролита поддерживалась в пределах от 4,5 до 5 единиц [4].

На первом этапе электролит тестировался в ячейке Хулла. Ячейка Хулла представляет собой гальваническую ванну, где катод расположен под углом по отношению к аноду. Благодаря этому можно оценить: диапазон плотностей тока для получения качественного покрытия; наличие примесей; избыток или недостаток органической добавки в растворе электролита. Режим электролиза: температура – 50 °С; сила тока – 1 А; время – 10 мин.

На втором этапе проводились испытания в электрохимической ячейке, состоящей из стеклянного сосуда объёмом 400 мл, помещенного в водяную баню (для поддержания температуры 50 °С). В качестве анодов использовался – никель, катодом служила стальная лента. Исследования проводились при следующих параметрах: концентрация добавки от 0,01 г/л до 0,07 г/л с шагом в 0,01 г/л; плотность тока от 5 А/дм<sup>2</sup> до 20 А/дм<sup>2</sup>.

После электролиза проводился визуальный осмотр полученного никелевого покрытия. Если поверхность покрытия не имела большого количества изъянов и была равномерной, то полученные образцы проверяли на блеск, пористость и элементарный состав.

Блеск покрытий определяли с помощью блескомера фотоэлектрического БФ5-45/0/45, который предназначен для измерения блеска и коэффициента яркости направленного светового потока поверхности покрытий. Эталонем служи-

ло никелевое покрытие, полученное в сульфатном электролите никелирования с добавкой тиомочевины.

Пористость определяли путем наложения на поверхность фильтровальной бумаги, пропитанной раствором: феррицианид калия 10 г/л; хлорид натрия 20 г/л [5].

Элементный состав полученных никелевых покрытий определяли методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа на электронном микроскопе HITACHI TM 3000 с датчиком для количественного определения содержания элементов X-ray SDD XFlash 430H.

При тестировании электролита в ячейке Хулла в присутствии добавки на всем диапазоне концентрация при высоких плотностях тока были получены покрытия с дефектами, которые отслаивались и закручивались. Блеск наблюдался на всей поверхности образца при концентрации добавки 0,01 г/л. При повышении концентрации добавки появляются матовые участки.

По результатам опытов, проведенных в электрохимической ячейке, получены зависимости выхода по току, блеска и пористости от плотности тока при различных концентрациях добавки, которые представлены на рисунках 2-4.

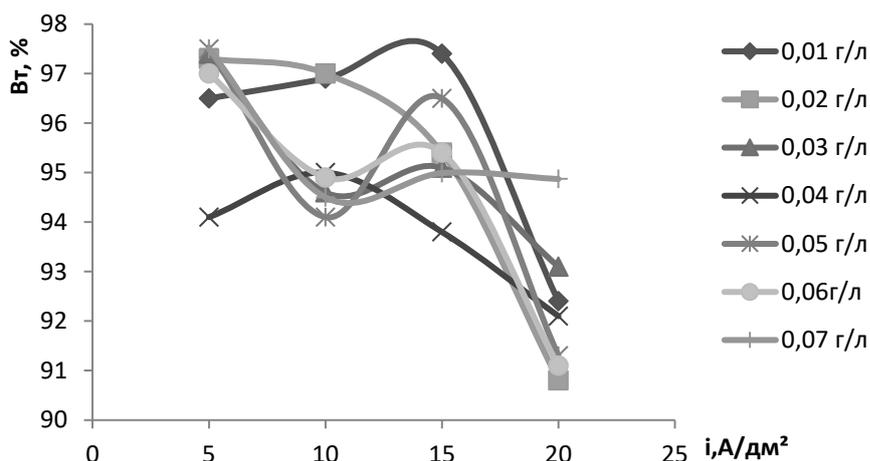


Рисунок 2 – Зависимость выхода по току от плотности тока и концентрации

Из рисунка 2 видно, что при концентрации добавки 0,01 г/л с увеличением плотности тока выход по току увеличивается до 97,5% при плотности тока в 14 А/дм<sup>2</sup>, а потом снижается до 92,4% при плотности тока в 20 А/дм<sup>2</sup>. Среднее значение выхода по току при данной концентрации составило 95,8%. При концентрации добавки 0,02 г/л среднее значение выхода по току составило 95,1%. При концентрации добавки 0,03 г/л максимальный выход по току составляет 95,2% при плотности тока в 14,5 А/дм<sup>2</sup>, среднее значение выхода по току – 95,05%. При концентрации добавки в 0,04 г/л среднее значение выхода по току составило 93,8%, при концентрации 0,05 г/л – 94,8%, при концентрации 0,06 г/л – 94,6%, при концентрации 0,07 г/л – 95,5%. Таким образом, с увеличением

концентрации добавки наблюдается повышение выхода по току никеля и улучшение качества никелевого покрытия.

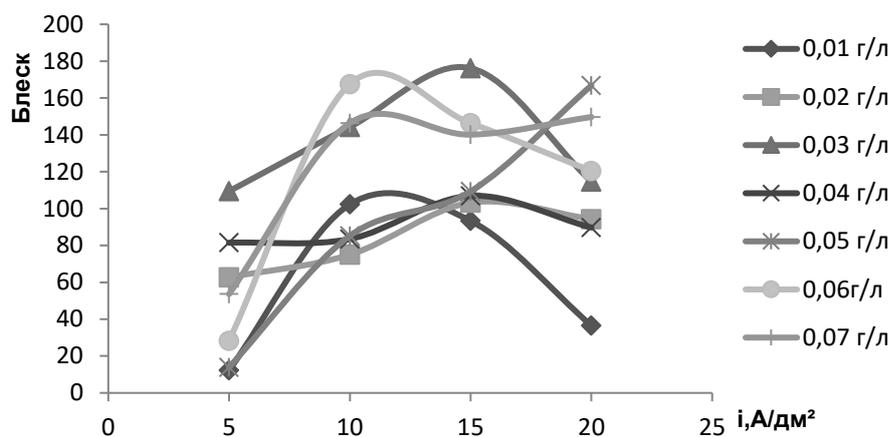


Рисунок 3 – Зависимости блеска от плотности тока и концентрации добавки

Как видно из рисунка 3, при концентрации добавки в 0,01 г/л значение блеска с увеличением плотности тока в начале увеличивается до 100 единиц блеска при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, что составляет 73 % от эталона. При дальнейшем повышении плотности тока показатель блеска снижается. При концентрации добавки 0,02 г/л показатель блеска плавно увеличивается с 63 до 103 единиц блеска, а затем уменьшается до 94 единиц блеска. Максимальное значение блеска при этой концентрации составляет 103 единицы блеска, что составляет 74% от эталона. При концентрации добавки 0,03 г/л максимальное значение блеска составляет 176 единиц блеска при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup>, что составляет 126% от эталона. При концентрации добавки 0,04 г/л максимальное значение блеска составляет 107 единиц блеска, что соответствует 76,4% от эталона. При концентрации добавки 0,05 г/л значение блеска достигает максимума в 169 единиц при плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup>, что составляет 119,1% от эталона. При концентрации добавки 0,06 г/л значение блеска с увеличением плотности тока в начале увеличивается до максимума в 167,5 единиц при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, что составляет 119,6% от эталона, а затем уменьшается. При концентрации добавки 0,07 г/л блеск составляет 149,7 единиц блеска, что составляет 106,9% от эталона. Таким образом, при увеличении концентрации добавки наблюдается повышение блеска покрытий, однако при высоких плотностях тока блеск покрытий снижается.

На рисунке 4 представлена зависимость пористости никелевых покрытий от плотности тока при различных концентрациях добавки. При концентрации добавки 0,01 г/л пористость покрытия с повышением плотности тока постепенно уменьшается и минимальное ее значение составляет 0,2 пор/см<sup>2</sup> при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup>. При концентрации 0,02 г/л с увеличением плотности тока увеличивается пористость до 10,7 пор/см<sup>2</sup> при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, а затем

уменьшается до 4 пор/см<sup>2</sup>. При концентрации 0,03 г/л образуется почти беспористое покрытие во всем диапазоне исследуемых плотностей тока. При концентрации 0,04 г/л с увеличением плотности тока пористость увеличивается до 8,1 пор/см<sup>2</sup>, а минимальное ее значение составляет 0,5 пор/см<sup>2</sup>. При концентрации добавки в 0,05 г/л с увеличением плотности тока до 15 А/дм<sup>2</sup> увеличение пористости до 19,6 пор/см<sup>2</sup>. При концентрации 0,06 г/л значение пористости изменяется от 2,7 до 5,6 пор/см<sup>2</sup>. При концентрации добавки 0,07 г/л пористость находится в пределах 1-3,5 пор/см<sup>2</sup>. Таким образом, пористость никелевых покрытий находится в пределах от 0,2 до 19,6 пор/см<sup>2</sup>.

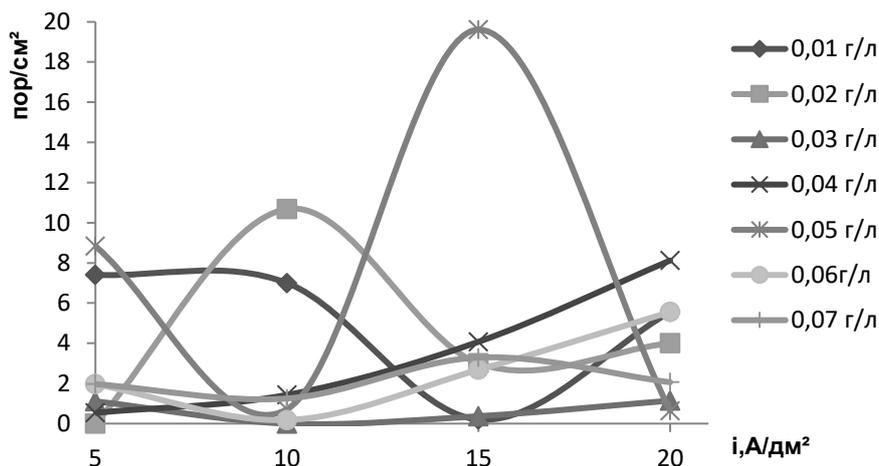


Рисунок 4 – Зависимость пористости от плотности тока и концентрации добавки

Рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ проводился в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. На рисунке 5 приведены спектры никелевого покрытия при концентрации добавки 0,03 г/л. В таблице 1 представлен состав полученного никелевого покрытия.

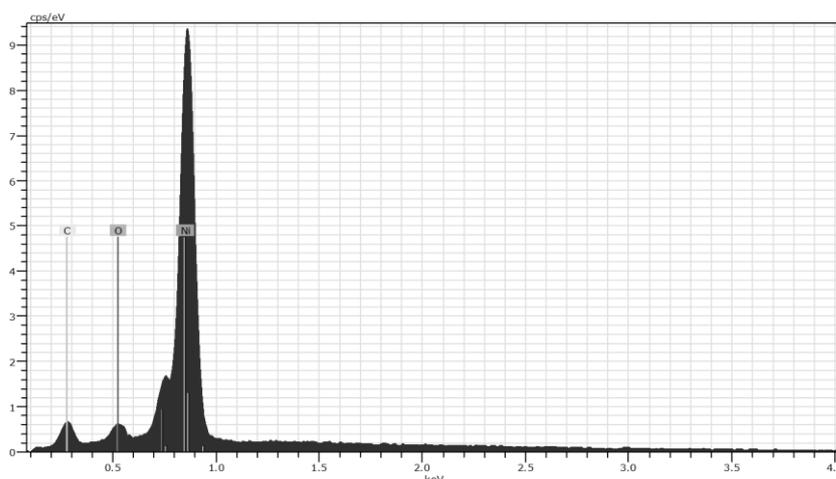


Рисунок 5 – Спектр никелевого покрытия с концентрацией добавки 0,03 г/л

Таблица 1

Состав блестящего никелевого покрытия с концентрацией добавки 0,03 г/л

Элемент	Массовый %	Атомный %
Никель	92,07	72,24
Углерод	5,17	19,82
Кислород	2,76	7,94

На рисунке 5 отмечены пики соответствующие никелю, кислороду и углероду. Масса никеля в процентном соотношении составляет 92,07 %, в состав покрытия не входят другие элементы, кроме кислорода и углерода.

Подводя итоги по изучению влияния добавки 2,6-бисизотиуроний-9-селенабицикло[3.3.1]нонан дигидробромид на качество никелевых покрытий, можно сделать следующие выводы:

- максимальное значение блеска наблюдается при концентрации добавки 0,03 г/л и составляет 176,2 единиц блеска;
- минимальная пористость наблюдается при концентрации добавки 0,02 и 0,03 г/л и составляет 0 пор/см<sup>2</sup>.
- рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ покрытия показал, что кроме никеля в составе покрытия также присутствует углерод и кислород;
- выход по току в среднем составляет 94,9 %.

Таким образом, для получения блестящего низко пористого никелевого покрытия можно рекомендовать электролит следующего состава для использования на производстве: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 270 г/л, NaCl – 15 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 40 г/л, 2,6-дитиокарбамид 9-селенабицикло[3.3.1]нонан дигидробромид – 0,03 г/л. Режим электролиза: плотность тока – 10-20 А/дм<sup>2</sup>, Температура – 50 °С, pH – 4,6.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Балакай, В.И.** Влияние природы блескообразующих добавок на выход по току никеля из хлоридного электролита / В.И. Балакай, А.О. Ковалева, А.В. Старунов // Вестник науки. – 2018. Т.3, – С. 250.
2. **Березин Н.Б.** Развитие теории блескообразования / Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич // Вестник технологического университета. – 2016. Т.19, №9 – С.60-63.
3. **Мамаев, В.И.** Функциональная гальванотехника: учебное пособие / В. И. Мамаев. – Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013. – 208 с.
4. **Мамаев, В.И.** Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В. Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2014. – 192 с.
5. **ГОСТ 9.302-88.** Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: ИПК Издательство Стандартов, 1990. – 45 с.