

Шыхалиев, З. Н. Алиева // Проблемы Науки. – 2017. – Т. 98. – № 16. – С. 14-17.

14. **Корнейчук, Н. С.** Полимерно-битумное вяжущее на основе вторичного полипропилена для производства асфальтобетонных смесей / Н. С. Корнейчук, А. И. Лескин, Н. А. Рахимова // Инженерный вестник Дона. – 2017. – Т. 45. – № 2. – С. 161-172.

15. **Филимонова, О. Н.** Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола / О. Н. Филимонова. // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 2. – С. 115-117.

16. **Черниговская, М. А.** Перспективы применения отходов производства бутиловых спиртов / М. А. Черниговская, Д. А. Дубровский, И. А. Семёнов // Вестник АнГТУ. – 2016. – № 10. – С. 118-123.

17. **Лихачева, Н. А.** Пластифицирующие добавки на основе кубовых остатков завода спиртов ОАО «Газпром Нефтехим Салават» как модификаторы свойств битумов / Н. А. Лихачева, Н. Г. Евдокимова, Д. В. Халикова, Г. Н. Муртазина // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10. – № 2. – С. 107-111.

УДК 541.135.2+621.357.7

к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств»,

e-mail: sosnina148@mail.ru

Корчевин Николай Алексеевич,

д.х.н., профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,

e-mail: korchevinna@yandex.ru

ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПРИ НИКЕЛИРОВАНИИ

Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A.

BEHAVIOR OF ORGANIC ADDITIVES DURING NICKELING

Аннотация. Проведен обзор литературных данных по влиянию структуры органических добавок в электролит никелирования на свойства получаемых покрытий. Рассмотрено поведение различных органических соединений в качестве добавок при никелировании. Показано влияние структуры вводимых добавок на свойства получаемых покрытий.

Ключевые слова: электрохимическое никелирование, блескообразование, органические добавки.

Abstract. A review of the literature data on the influence of the structure of organic additives in the nickel plating electrolyte on the properties of the resulting coatings is carried out. The behavior of various organic compounds as additives in nickel plating is considered. The influence of the structure of the introduced additives on the properties of the resulting coatings is shown.

Keywords: electrochemical nickel plating, gloss formation, organic additives.

Среди процессов нанесения покрытий в практическом отношении важнейшее место занимает электрохимическое никелирование, которое по значимости уступает только цинкованию и имеет прочные позиции в авиа-, автомобиле - и приборостроении, а также в производстве предметов бытового назначения, лабораторных и хирургических инструментов [1].

Перспективным направлением в гальванотехнике является получение блестящих покрытий непосредственно в гальванической ванне, благодаря чему улучшаются условия труда, снижается себестоимость нанесения покрытий и создается возможность автома-

тизации технологических процессов.

Блестящие гальванопокрытия осаждаются в электролитах, содержащих специальные органические добавки – блескообразователи, выравнивающие агенты, антипиттинговые добавки и др. Большое влияние на структуру электролитических осадков оказывает добавление к электролиту органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами. Поверхностно-активные вещества широко используются в качестве добавок к электролитам в гальванотехнике для улучшения структуры, эксплуатационных свойств покрытий и технологических показателей процесса электролиза (ско-

рость осаждения, рассеивающая способность и др.). В зависимости от природы и концентрации этих веществ осадки на катоде получаются мелкозернистыми, плотными, гладкими и блестящими. В большинстве случаев изменение структуры осадков в присутствии органических веществ сопровождается повышением катодной поляризации и замедлением процесса электроосаждения металлов. Механизм такого влияния органических добавок зависит от природы добавки, состава и свойств электролита. Однако, подавляющее большинство применяемых в настоящее время добавок значительно увеличивает внутренние напряжения в покрытии, увеличивает их хрупкость, а ряд добавок токсичен. Подбор более приемлемых соединений весьма трудоемок и осуществляется, как правило, эмпирически.

Изучением влияния поверхностно-активных органических веществ на электроосаждение металлов давно занимаются как отечественные ученые – А.Н. Фрумкин, А.Т. Ваграмян, Ю.М. Полукаров, Ю.М. Лошкарев, Л.И. Антропов, Ю.Ю. Матулис, В.В. Кузнецов и др., так и многочисленные зарубежные ученые.

Интерес к исследованиям по влиянию органических веществ на электроосаждение металлов определяется, прежде всего, постоянным расширением ассортимента применяемых добавок. Согласно [2] потребность промышленности в эффективных регуляторах катодных процессов удовлетворяется далеко не полностью – в отдельных случаях всего на 20-30 %.

Несмотря на большое число работ по изучению электроосаждения блестящих покрытий о механизме действия блескообразователей нет единого мнения.

Исследования в области блестящего никелирования имеют более чем вековую давность. Начиная с 30-х годов XX столетия, было выполнено значительное количество исследований и заявлено большое число патентов. В своих исследованиях авторы предлагали оптимальные составы электролитов, в которые вводились различные блескообразующие добавки [3], структура которых авторами не раскрывается [4].

Целью работы является обобщение литературных данных по влиянию структуры органических добавок в электролит никелирования на свойства получаемых покрытий.

На практике применяются ванны блестящего никелирования, обеспечивающие выравнивание поверхности и получение нехрупких покрытий с зеркальным блеском. Они обычно содержат блескообразователи 1-го и 2-го классов и смачивающие агенты. Блескообразователи 1-го класса обеспечивают получение блестящих осадков по полированному или блестящему основанию и снижают внутренние напряжения покрытий, вызываемые блескообразователями 2-го класса. Блескообразователи 2-го класса обеспечивают получение зеркально-блестящей поверхности даже на неполированной основе, но при отсутствии блескообразователей 1-го класса вызывают появление в покрытиях высоких внутренних напряжений. Смачивающие агенты снижают поверхностное натяжение электролита и уменьшают склонность к питтингообразованию.

В настоящее время не существует научно-обоснованной классификации блескообразователей, предложена лишь их эмпирическая схема [1]. Блескообразователи 1-го класса содержат группу $C-SO_2$ – и имеют общую формулу $R_1-SO_2-R_2$:

R_1 – радикал, имеющий одну или несколько двойных связей, из группы ароматических углеводородов (бензол, нафталин) и их производных (толуол, ксилол, нафтиламин, толуидин, бензилнафталин) и олефинов; R_2 –группы: $-OH$ (сульфокислоты), $-O-Me$ (сульфонаты), $-NH_2$ (сульфоамины), $>NH$ (сульфонамиды), $-H$ (сульфитные кислоты) и органические радикалы (сульфоны).

В качестве блескообразователей 1-го класса применяются дисульфонафталиновая, этиленсульфоновая и толуидинсульфоновая кислоты, а также пара-толуолсульфоамид, орто-бензолсульфаамид и др.

Блескообразователи 2-го класса делятся на неорганические и органические. Неорганические блескообразователи обычно представляют соединения солей металлов – цинка, кадмия, ртути, таллия, свинца, висмута, мышьяка, селена, теллура, реже олова и сурьмы. Органические блескообразователи 2-го класса представляют собой ненасыщенные соединения с двойной или тройной связью, которые представлены в таблице 1.

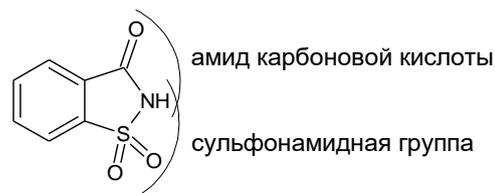
Способность того или иного соединения вызывать блеск зависит от строения молекулы, природы и положения групп, влияющих на блескообразование, а также заме-

шающих групп. Особенно эффективны добавки, содержащие две группы, которые в той или иной степени влияют на блеск осадка. В качестве примера можно привести альдегиды, имеющие наряду с группой $C=O$, также группу $C=C$, например О-сульфобензальдегид. Из таблицы 1 видно, что многие органические блескообразователи 2-го класса имеют также выравнивающую способность.

Добавки 1-го класса позволяют снизить внутренние напряжения растяжения, а также получить блестящие никелевые покрытия высокого качества. Присутствие их в электролите позволяет применять более значительные количества блескообразователей второго класса.

Из большого числа органических добавок, предложенных для получения блестящих никелевых покрытий, в производственных рецептурах электрохимического никелирования применяется всего несколько соединений, например сахарин, 1,4-бутиндиол, фталимид и т.д. Применяемые на практике электролиты блестящего никелирования, в основном, в своем составе содержат от 2 до 4 компонентов органических добавок, которые во время электролиза расходуются с различной скоростью, сильно усложняя контроль и корректировку гальванических ванн. В работе [5] приведено 13 патентов по применению комбинаций добавок, относящихся к 1 и 2 классам. Также за рубежом и в отечественной практике используются фирменные добавки, структура которых, как правило, не раскрывается. Обычно эти добавки применяют в виде смеси нескольких соединений, поэтому их синергетическое действие, в том числе, при дополнительном присутствии известных добавок, на формирование качественных покрытий и влияние различных параметров процесса достаточно интенсивно исследуется [4, 6, 7, 8.].

Долгое время основной органической добавкой, используемой для получения блестящих никелевых покрытий, был сахарин [9, 10, 12], либо его Na-соль [9, 11]. Молекула сахарина содержит в своем составе сульфонамидную группу и группу соответствующую амиду карбоновой кислоты:



По этой причине при рассмотрении блескообразующего действия трихлорэтиламидов сульфоновых и карбоновых кислот необходимо исследовать электрохимическое поведение сахарина при использовании его в качестве блескообразователя при нанесении никелевых покрытий.

В соответствии с классификацией органических добавок сахарин относится к блескообразователям первого класса и на практике применяется в сочетании с блескообразователями второго класса, чаще всего с 1,4-бутиндиолом. Во многих случаях используются и более сложные композиции, содержащие ПАВ и другие вспомогательные компоненты. Влияние сахарина и продуктов его электрохимического восстановления исследовалось в работах [12, 13, 14], а также изучалось влияние различных параметров процесса при использовании сахарина на качество поверхности электроосаждаемого никеля в работах. Во всех работах показано, что при электролизе образуются продукты восстановления и разложения вводимых блескообразователей, которые могут изменить качество осадков в зависимости от накопления различных продуктов превращения добавки.

В работе [13] показано, что качественный состав никелевого покрытия не изменяется при температуре электролиза 25 или 50 °С и плотности тока 1-5 А/дм², а электровосстановление сахарина протекает с образованием бензамида (I), о-толуолсульфамида (III) и бензилсультама (II) по схеме:

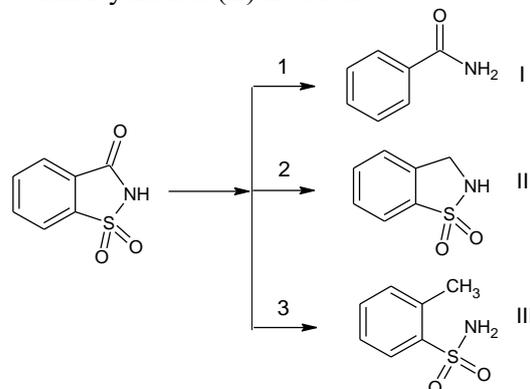


Таблица 1 – Органические блескообразователи 2-го класса

Радикал с двойной или тройной связью	Тип или название соединений	Примечание
$C=O$	Поликетоны	Имеют ограниченное применение
	Альдегиды, особенно формальдегид	Эффективно улучшают блеск
	Муравьиная кислота	–
$C=C$	Протеины (желатин)	–
	Сложные эфиры	–
	Сульфонаты ароматических эфиров	Очень эффективны
	Алкалоиды	–
	Кумарин и его производные	Выравнивают поверхность
$C\equiv C$	Ацетилен и его производные	Ацетиленовые спирты выравнивают поверхность
$C=N$	Азиновые, тиазиновис, оксазиновые, трифенилметановые красители, гуанидин, пиразол, имидазол, соединения пиридина и хинолина	При введении даже небольших добавок (1-2 г на 1000 л) осаждаются покрытия с очень сильным блеском, но хрупкие, часто с полосами и загаром; соединения пиридина и хинолина выравнивают поверхность
$N-C=S$	Тиомочевина и ее циклические производные	–
$N=N$	Азокрасители	–

Процесс, представленный на схеме реакцией 1, соответствует десульфурзации сахараина, которая, по мнению авторов [13] обеспечивает включение серы в металлический осадок. Однако десульфурзации могут подвергаться и другие продукты превращения сахараина – бензилсультам и о-толуолсульфамид. Вопрос о влиянии серы, включенной в никелевое покрытие на его блеск, является дискуссионным. Многие авторы [15, 16] предполагают, что сера, проникающая в металлический осадок, определяет его морфологию с образованием блестящей поверхности. Однако имеются литературные данные, в которых изучены блескообразователи, не содержащие в своём составе сернистую функцию. В работе [17] описан процесс получения блестящих никелевых покрытий в присутствии 2-окси-4,6-диметилпиримидина (пирамидона) в количестве 1,2-3,7 г/л. Пирамидон также не содержит в своем составе сернистых функций. Таким образом, наличие

серы в составе блескообразователя не является определяющей характеристикой для получения качественных покрытий.

Добавление в электролит никелирования дополнительно к сахарину ифталимиду 2-бутиндиола увеличивает скорость накопления в электролите бензамида и скорость включения серы в металлический осадок. Авторы [12] объясняют этот факт тем, что при наличии нескольких добавок изменяется количество активных центров для адсорбции именно сахараина, которые определяют скорость его расходования в направлении десульфурзации.

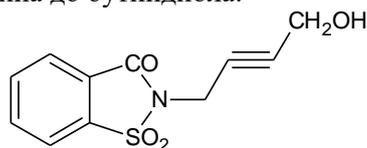
Учитывая высокий блескообразующий эффект сахараина (имида 2-сульфобензойной кислоты), были исследованы некоторые его производные [12, 13, 14]. Особое внимание в этом отношении заслуживает N-бутинолсахарин [14], который позволяет получать блестящие покрытия в электролите Уоттса при 55 °С в широком интервале плот-

ности тока (0,5-15 А/дм²). Препятствием на пути широкого использования этой добавки, возможно, послужила сложность ее получения. Кроме того, в представленных работах не исследованы другие характеристики получаемых покрытий.

Согласно классификации органических добавок в электролиты никелирования соединения, содержащие тройную связь $C \equiv C$ относится к добавкам второго класса, которые в большей степени оказывают выравнивающий эффект. Добавки первого класса, содержащие сульфогруппы SO_2 , проявляют большой блескообразующий эффект, поэтому на практике бутиндиол-1,4 используется в сочетании с другими добавками, в основном с добавками первого класса.

Действие бутиндиола-1,4, сахарина и их смесей на качество покрытия при электроосаждении никеля исследовано в работе [18]. С использованием электролита Уоттса сопоставлено влияние добавок бутиндиола (84 мг/л), сахарина (183 мг/л) и одновременно бутиндиола (42 мг/л) и сахарина (92 мг/л). Обнаружено, что перенапряжение выделения никеля возрастает в ряду: сахарин – сахарин+бутиндиол – бутиндиол. Авторы показали, что выравнивающий эффект (высота неровностей на покрытии) при использовании бутиндиола и его смеси с сахарином примерно одинаковый (неровности не превышают 8 нм), в то время как, при использовании сахарина они достигают 16 нм. Полученные данные указывают на выравнивающий эффект бутиндиола. Однако исследуя никелевые покрытия, авторы отмечают, что блеск покрытия возрастает с уменьшением неровностей. Максимальный блеск покрытия получен при неровностях, не превышающих 5 нм [13].

В работе [14] исследован блескообразующий эффект производного сахарина, в молекуле которого содержатся фрагменты от сахарина до бутиндиола:



N-(2-бутинол-4)-сахарин

Исследования этой добавки проводилось в сопоставлении с самим сахарином, *N*-метилсахарином и некоторыми другими *N*-алкилсахаринами. Изучение блескообразую-

щего эффекта этих соединений показало, что при температуре электролиза 55 °С, сахарин и *N*-метилсахарин действует примерно одинаково, образуя полублестящие покрытия. Чисто блестящие покрытия получены для этих добавок только при высоких плотностях тока 12-15 А/дм². В то же время *N*-бутилсахарин дает блестящие покрытия при плотностях тока от 0,5-15 А/дм². Таким образом авторами обоснованы рекомендации по замене добавок первого и второго классов в электролитах никелирования на *N*-бутилсахарин [14]. Возможным сдерживающим препятствием широкого внедрения этого блескообразователя является сложность его получения.

Структура покрытия, нанесенного в электролите Уоттса в присутствии бутиндиола, изучена в работе [19] при разных концентрациях добавки. В ходе нанесения покрытия наблюдается каталитическое гидрирование тройной связи выделяющимся на катоде водородом, что снижает наводороживание никеля и основы. При этом бутиндиол претерпевает следующую последовательность превращений: бутиндиол – бутендиол – бутандиол. Образуются также 2-бутен-1-ол и бутанол-1, что свидетельствует о конкуренции гидрирования кратных связей и восстановления гидроксильной группы.

Поведение 2-бутиндиола-1,4 в присутствии сахарина зависит от концентрации последнего и кислотности электролита. С повышением концентрации сахарина в кислом электролите (рН=5) увеличивается скорость расходования 2-бутиндиола-1,4 и уменьшается его гидрирование до 1,4-бутандиола. Основная часть 2-бутиндиола-1,4 расходуется через 2-бутендиол-1,4 с последующим его вступлением в реакции восстановления гидроксильных групп, ведущих к образованию летучих соединений – спиртов, углеводов. В слабокислом электролите происходит уменьшение скорости расходования 2-бутиндиола-1,4 с минимумом на кривой зависимости скорости его расходования от концентрации сахарина. При рН=4,5 большая часть израсходованного 2-бутиндиола-1,4 гидрируется до 1,4-бутандиола в том случае, если концентрация сахарина не превышает концентрации исследуемой добавки. В то же время на расходование 2-бутендиола-1,4 сахарин практически не оказывает влияния [14, 19].

Вместо бутиндиола в смеси с сахарином используют спирты с различной ненасыщенностью – *n*-пропанол, аллиловый и пропаргиловый спирты. Самые тонкозернистые наиболее блестящие осадки получены в электролите Уоттса при использовании комбинации сахарина и пропаргилового спирта (использовано по 5 ммоль компонентов смеси). Сахарин в этой смеси также может быть заменен на другой блескообразователь первого класса – хлорамин Б [20].

В работе [13] исследована смесь трех добавок – сахарина (1,0-2,0 г/л), бутиндиола (0,15-0,18 г/л) и фталимида (0,08-0,12 г/л) в электролите Уоттса при температуре 50 °С, рН 4,0-4,8 и катодной плотности тока 3-8 А/дм². Эта смесь показала высокую эффективность блескообразования и позволяет получить качественные никелевые покрытия. При изучении электрохимических превращений компонентов смеси добавок при 20 °С выявлен синергетический эффект добавок на скорость их разложения и внедрение серы в покрытие. Авторы [13] предполагают, что бутиндиол увеличивает адсорбцию сахарина и за счет этого увеличивается внедрение серы в покрытие.

Помимо бутиндиола к первичным ацетиленовым спиртам относится пропаргиловый спирт $HC \equiv C - CH_2OH$, который подобно бутиндиолу входит в состав некоторых практически применяемых электролитов блестящего никелирования.

В работе [80] исследованы продукты восстановления на катоде пропаргилового спирта. Обнаружено, что при рН 1,5 основным продуктом (100 %) является пропан, однако при рН 3 пропан образуется только с выходом 20 %. Добавка пропаргилового спирта в концентрации $(0,5-4,0) \cdot 10^{-3}$ моль существенно ингибирует процесс осаждения никеля.

В работе [20] проведено сравнение влияния трех спиртов: пропилового $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$, аллилового $CH_2 = CH - CH_2OH$ и пропаргилового $HC \equiv C - CH_2OH$, в которых последовательно увеличивается кратность одной *C* – *C* связи, на процесс электроосаждения никеля при дополнительном присутствии сахарина. Исследование проводилось с использованием электролита Уоттса, полученные покрытия исследованы энергодисперсионным рентгеновским анализом, сканирующей электронной микроскопией

и рентгенофазовым анализом. Авторами [20] показано, что ингибирующий эффект на процесс восстановления никеля увеличивается в ряду: *n*-пропиловый, аллиловый, пропаргиловый спирт. Обнаружено, что в отсутствии органических добавок получают достаточно крупные гранулы осадка, а при добавлении сахарина в электролит наблюдалось образование мелких гранул и выравнивание поверхности, при добавлении алифатических спиртов размер гранул осадка становится еще меньше. Наиболее качественные покрытия получены из электролита Уоттса содержащие и сахарин, и пропаргиловый спирт.

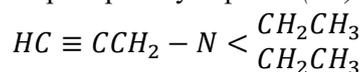
В работе [21] исследовано влияние соединений с пропаргильной группой на электроосаждение никеля. Были изучены следующие соединения:



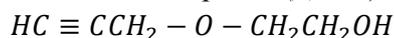
пропаргиловый спирт (*ПС*)



пропаргилсульфонат (*ПС*)



диэтиламинопропил (*ДЭАП*)

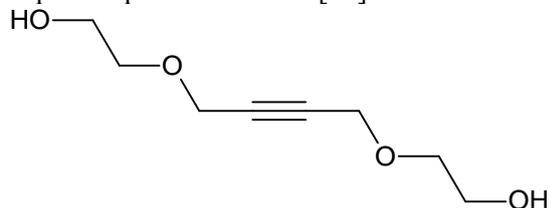


пропинолэтоксилат (*ПЭ*)

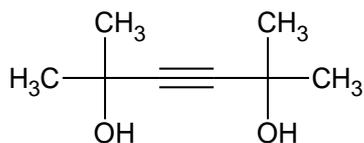
Добавки в количестве 1 мл/л вводилось в электролит Уоттса. Процесс проводили при плотности тока 5 А/дм² в течении 5 минут. В ходе электролиза были получены покрытия толщиной 5,1-6,29 мкм, причем наибольшая толщина (6,29 мкм) была получена в электролите без добавок, а наименьшая в присутствии *ПС* (5,1 мкм), что указывает на высокий ингибирующий эффект *ПС* на осаждение никеля. Наименьшим ингибирующим действием (6,25 мкм) обладала добавка *ДЭАП*. Соответственно для этой же добавки наблюдался наибольший выход по току 95 %, а для *ПС* выход по току составлял всего 76 %. Блеск полученного осадка также зависел от структуры добавки: без добавки – 198,05 ед. блеска; *ПС* – 293,9 ед. блеска; *ПЭ* – 224,65 ед. блеска; *ДЭАП* – 504,15 ед. блеска; *ПС* – 96,3 ед. блеска.

Эти данные показывают, что ингибирование процесса электроосаждения никеля (максимальное для *ПС*) не являются однозначным критерием образования блестящего покрытия. Кроме пропаргилового спирта для получения блестящих никелевых покрытий

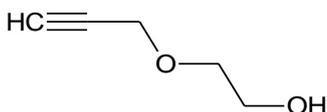
исследуются другие многоатомные спирты. Учитывая высокий блескообразующий эффект бутиндиола – двухатомного ацетиленового спирта, были исследованы его гомологи – производное гексиндиола и двухатомные спирты с тройной связью [22]:



1,4-бутиниловый эфир этиленгликоля



2,5-диметил-3-гексин-2,5-диол



пропаргиловый эфир этиленгликоля

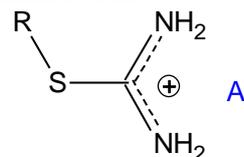
Гексиндиол в концентрации 0,5-8,0 г/л исследован в сульфатном электролите [22] при одновременном введении формальдегида (в виде формалина, 10 г/л) и бензальдегида (0,5-2,0 г/л). При совместном присутствии трех добавок при температуре 40-50 °С и рН 4,5 блестящие ровные покрытия были получены в двух диапазонах плотности тока 2-7 и 10-16 А/дм². Поведение этой системы при электролизе было изучено методами квантовой химии. Расчет показал образование устойчивого комплексного иона, в координационной сфере которого в качестве лигандов, помимо молекул воды, выступают молекулы деметилированного гексиндиола и молекулы альдегидов. Причем эти комплексы разряжаются в первую очередь. Отмечено также, что органические частицы, не включенные в комплекс, не дают устойчивой системы с кластером Ni⁴⁺.

Тиомочевина $SC(NH_2)_2$ является практически универсальной блескообразующей добавкой при нанесении покрытий многих металлов, однако в состав промышленных электролитов никелирования она не включена. Это обусловлено тем, что никелевые покрытия при ее присутствии в электролите, хотя и получают блестящими, обладают

рядом существенных недостатков, в частности, увеличивает внутренние напряжения в покрытии, способствует наводороживанию осадка, существенно снижает выход по току [23].

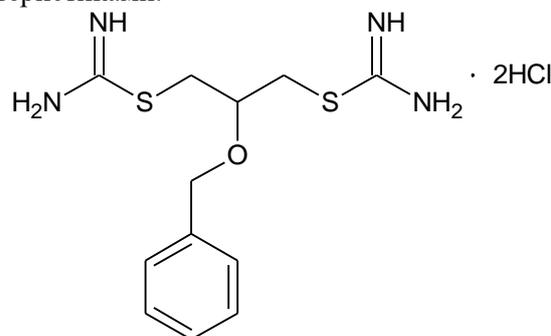
Помимо масштабных исследований влияния тиомочевины на качество получаемых никелевых покрытий предприняты испытания в качестве добавок различных ее производных. В работе [24] изучено влияние на блеск осадка структурного аналога тиомочевины – дитиокарбама (рубенановодородной кислоты) $H_2NCS-CSNH_2$. Это соединение не растворялось в электролите Уоттса, поэтому было исследовано в виде суспензии. Блеск образующихся покрытий сопоставим с блеском покрытий, полученных в тех же условиях в присутствии тиомочевины.

Интерес, с точки зрения использования в качестве добавок в электролиты никелирования, представляют продукты конденсации тиомочевины с органическими галогенидами – изотиуриониевые соли:



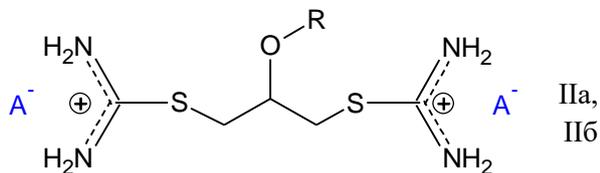
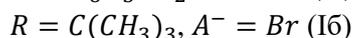
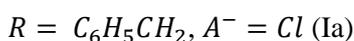
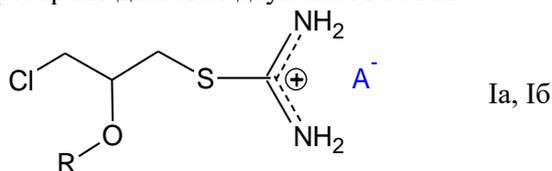
где R – органический остаток, который может содержать алифатические, ароматические и гетероциклические фрагменты; A⁻ – анион галогена или другой кислотный остаток.

Предлагаемая в работе [25] в качестве добавки довольно сложная по структуре соль – дигидрохлорид S,S'-(2-бензилоксипропан) диизо-тиомочевина (использована в концентрации 0,7 г/л) содержит два изотиуриониевых фрагмента, что способствует повышению рассеивающей способности электролита и обеспечивает получение блестящего покрытия с хорошими физико-химическими характеристиками:



Получаемые при никелировании осадки характеризовались низкой наводороженностью (до 25,7 см³ на 100 г никеля) и повышенной пластичностью. Возможно, что трудность получения данной добавки было препятствием на пути исследования дальнейшего её применения.

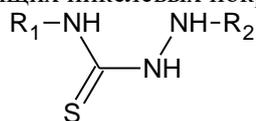
В продолжении этих исследований изучены изотиуруниевые соли в работе [26]. Проверено действие двух типов солей:



где R, A^- для IIa и IIb аналогичны для Ia и Ib.

Наиболее эффективной в процессах блестящего никелирования оказалась соль IIa, которая соответствует структуре, представленной в патенте [25]. Важным достоинством всех исследованных солей является ингибирование наводороживания. Отмечено также, что замена хлора на бром увеличивает эффективность добавки. Действие изотиуруниевых солей авторы связывают с их адсорбцией на поверхности никеля. Возможность превращения солей при электролизе в работе не рассматривается.

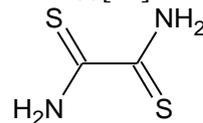
В литературе [27] имеются также данные по использованию аминопроизводных тиомочевины (тиосемикарбазидов) для получения блестящих никелевых покрытий:



где $R_1, R_2 = H$, арил или ариламин.

Добавки использованы в концентрации 0,01-1,2 г/л. Показано, что с ростом концентрации добавки усиливался блеск покрытия и увеличивалось содержание в нём серы. Процесс никелирования осуществляли при плотности тока 1-5 А/дм², температуре 50-60 °С, рН электролита 3,4-4,5.

Неплохие блескообразующие свойства проявил также структурный аналог тиомочевины – дитиооксамид [16]:



Эта добавка не растворяется в сульфатно-хлоридном электролите, поэтому была использована в виде суспензии при температуре 20 °С и рН = 5,0. Полученное покрытие не уступало по блеску покрытию, нанесённому в присутствии тиомочевины (0,2 г/л). Однако, использование суспензии дитиооксамида, по-видимому, является сдерживающим фактором на пути расширения его изучения.

Таким образом, исследования гальванических процессов с электролитами, содержащими сахарин, показывают возможности участия в электрохимических процессах как сульфонамидной, так и карбониламидной групп. Разделить влияние этих процессов на блескообразование не представляется возможным. Соединения с тройной связью являются эффективными добавками для электрохимического получения блестящих никелевых покрытий. Особенно эффективны и находят практическое применение бутиндиол-1,4 и пропаргиловый спирт. Проведенный обзор показал, что наиболее перспективными производными тиомочевины для получения блестящих никелевых покрытий являются изотиуруниевые соли, в ряду которых наиболее целесообразен поиск новых блескообразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **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.

2. **Лошкарёв, Ю.М.** Электроосаждение металлов в присутствии поверхностно-

активных веществ / Ю.М. Лошкарёв // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т.1. № 5-6. – С.7-18.

3. **Mohanty, U.S.** Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part I: Current

efficiency, surface morphology and crystal orientation / U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh, S.C. Das // *J. Appl. Electrochem.* – 2001. – V. 31. – P. 579-583.

4. **Свирь, К.А.** Влияние блускообразующих добавок на физико-химические свойства никелевых покрытий / К.А. Свирь, Э.Д. Османова, Г.К. Буркат // *Изв. СПб гос. технолог. института.* – 2017. № 41(67). – С. 44-49.

5. **Nayak, B.** Studies on the electrodeposition of nickel from a Watts' bath in the presence of sodium naphthalene-2-sulphonate and acrylamide additives / B. Nayak, K. Karunakaran // *J. Appl. Electrochem.* – 1982. – V.12. – P. 323-328.

6. **Schmitz, E.P.S.** Influence of commercial organic additives on the nickel electroplating / E.P.S. Schmitz, S.P. Quinaia, J.R. Garcia, C.K. de Andrade, M.C. Lopes // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2016. – V.11. – P. 983-997.

7. **Баркова, А.Т.** Новый электролит никелирования с блескообразующей добавкой / А.Т. Баркова, А.Н. Попов, В.А. Колесников // *Гальванотехника и обработка поверхности.* – 2021. – Т. 29. № 3. – С. 4-12.

8. **Сосновская, Н.Г.** Влияние условий процесса и структуры органических добавок на формирование и свойства покрытий при электрохимическом никелировании / Н.Г. Сосновская, Н.В. Истомина, И.Н. Богданова, И.Б. Розенцвейг, М.Д. Тюрин, Н.А. Корчевин // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2024. – Т. 60. № 6. – С. 629–653.

9. **Kang, J.X.** Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings / J.X. Kang, W.Z. Zhao, G.F. Zhang // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – V.203. – P. 1815-1818.

10. **Rashidi, A.M.** The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings / A.M. Rashidi, A. Amadeh // *Surf. Coat. Technol.* 2009. V. 204. P. 353-358.

11. **Zhang, W.** Effect of sodium saccharin on mechanism of nickel electrodeposition in mixed acid salt / W. Zhang, Y.T. Xu, T.D. Xia // *Electroplating and Finishing.* – 2015. – V.20. – P. 1145-1149.

12. **Буткене, Р.** Температурные зависимости накопления продуктов превращения сахараина и N-метилсахарина в хлоридно-сульфатных электролитах для электрооса-

ждения Ni и Ni-Fe покрытий / Р. Буткене, Д. Моцкute // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 30. № 2. – С. 239-242.

13. **Mockute, D.** Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte / D. Mockute, G. Bernotiene, R. Vilkaite // *Surf. Coatings Technology.* – 2002. – V. 160. – P. 152-157.

14. **Моцкute, Д.** Поведение сахараина и его N-производных при электроосаждении металлов группы железа из кислых электролитов / Д. Моцкute, Г. Бернотене, Р. Буткене // *Электрохимия.* – 1996. – Т. 32. № 12. – С. 1472-1476.

15. **Бигелис, В.М.** Исследование включений серы и кислорода в гальванических никелевых покрытиях / В.М. Бигелис, О.Я. Карнута, Л.В. Навалихин, Т.И. Парманов, С.С. Артемова, Р. Рогаускайте // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 37. № 1. – С. 107-109.

16. **Скнар, И.В.** Закономерности электроосаждения никелевых гальванопокрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок / И.В. Скнар, Ю.Е. Скнар, Ф.И. Данилов // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2008. – № 4. – С. 156-159.

17. **Таран, Л.А.** Получение блестящих никелевых покрытий в присутствии 2-окси-4,6-диметилпиримидина / Л.А. Таран, Т.Д. Кешнер // *Журн. прикл. химии.* – 1983. – Т. 56. № 7. – С. 1551-1554.

18. **Darrort, V.** Quantitative study by atomic force microscopy and spectrophotometry of the roughness and brightness of electrodeposited nickel in the presence of additives / V. Darrort, M. Troyon, J. Ebothe, C. Bissieux, C. Nicollin // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 265. – P. 52-57.

19. **Нивинскене, О.** Закономерности превращения 2-бутиндиола-1,4 на никелевых катодах, содержащих серу / О. Нивинскене, Д. Моцкute // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 30. № 2. – С.163-166.

20. **Nakamura, Y.** Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel / Y. Nakamura, N. Kaneko, M. Watanabe, H. Nezu // *J. Appl. Electrochem.* – 1994. – V. 24. – P. 227-232.

21. **Sezer, E.** Effects of functional groups of triple bonds containing molecules on nickel electroplating / E. Sezer, B. Ustamehmetoglu, R. Katirici // *Turkish J. Chem.* – 2014. – V. 38. – P. 701-715.

22. **Медведев, Г.И.** Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии органических веществ / Г.И. Медведев, Н.А. Макрушин // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1792-1796.

23. **Скнар, И.В.** Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов / И.В. Скнар, А.С. Баскевич, Ю.Е. Скнар // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 183-185.

24. **Патент № 2213810 РФ, МПК C25D 3/12 (2002.05).** Низкоконцентрированный электролит блестящего никелирования: 2002113831/02:заявл. 27.05.2002:опубл. 10.10.2003. / Балакай В.И., Кудрявцева И.Д.; за-

явитель ЮРГТУ. – 5 с.

25. **Авт. свид. № 1544843 РФ, МПКС25D 3/13 (1998.02).** Электролит никелирования: 4384109/31-02:заявл. 28.02.88:опубл. 23.02.1990. / Милушкин А.С., Дундене Г.В.; заявитель Калининградский гос. университет. – 2 с.

26. **Милушкин, А.С.** Применение новых производных тиомочевины в качестве блескообразующих добавок при никелировании / А.С. Милушкин, Г.В. Дундене // Защита металлов. – 1991. – Т. 27. № 2. – С. 311-314.

27. **Милушкин, А.С.** Производные тиосемикарбазидов как блескообразователи и ингибиторы электрокристаллизации никеля / А.С. Милушкин // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 275-281.