

Для цитирования:

Ларионов А.В., Киселев А.Н., Балмасов А.В., Голубчиков О.А. Влияние диаминоmaleодинитрила на качество гальванических никелевых покрытий. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 72–76.

For citation:

Larionov A.V., Kiselev A.N., Balmasov A.V., Golubchikov O.A. Influence of diaminomaleodinitril on quality of galvanic nickel plating. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 72–76.

УДК 544.654.076.324.4+541.572.128

А.В. Ларионов, А.Н. Киселев, А.В. Балмасов, О.А. Голубчиков

Алексей Владимирович Ларионов, Алексей Николаевич Киселев, Олег Александрович Голубчиков (✉)
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Шереметевский пр., 7, Российская Федерация, 153000
e-mail: golubch@isuct.ru (✉)

Анатолий Викторович Балмасов
Кафедра электрохимии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Шереметевский пр., 7, Российская Федерация, 153000
e-mail: balmasov@isuct.ru

**ВЛИЯНИЕ ДИАМИНОМАЛЕОДИНИТРИЛА НА КАЧЕСТВО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Исследовано влияние добавок диаминоmaleодинитрила на качество никелевых покрытий, полученных электрохимическим способом. Изучена структура поверхности осадков и физические свойства покрытия. Установлено, что диаминоmaleодинитрил, введенный в стандартный сернокислый электролит никелирования при концентрациях от 10 до 50 мг/л, является эффективным блескообразователем. Светоотражательная способность гальванического осадка достигает 82%. При введении добавки шероховатость поверхности снижается в 2,5 раза и рассеивающая способность электролита увеличивается в 2 раза.

Ключевые слова: электрохимическое никелирование, электролит, блескообразующая добавка

UDC 544.654.076.324.4+541.572.128

A.V. Larionov, A.N. Kiselev, A.V. Balmasov, O.A. Golubchikov

Aleksey V. Larionov, Aleksey N. Kiselev, Oleg A. Golubchikov (✉)
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetev ave., 7,
Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: golubch@isuct.ru (✉)

Anatoliy V. Balmasov
Department of Electrochemical Productions, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: balmasov@isuct.ru

Отражательную способность поверхности никелевого покрытия измеряли с помощью блескомера марки ФБ-2. Эталонном служило серебряное зеркало, отражательную способность которого принимали равной 100%.

Для оценки качества рассеивающей способности электролита использовали угловую ячейку Хулла.

Структуру поверхности никелевых покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver 47 Pro фирмы NT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния ДАМН на электрохимическое осаждение никеля были сняты катодные поляризационные кривые, представленные на рис. 1.

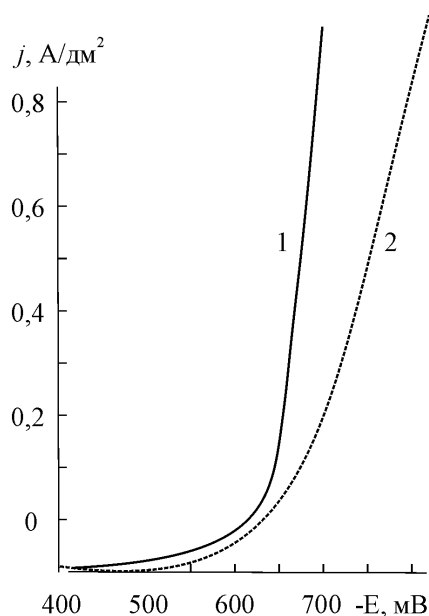


Рис. 1. Катодные потенциодинамические (5 мВ/с) поляризационные кривые на никелевом электроде в стандартном электролите никелирования (1) и в электролите с добавкой 50 мг/л ДАМН (2), $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. Cathodic potentiodynamical (5 mV/sec) polarization curves on nickel electrode in standard electrolyte (1) and in electrolyte containing 50 mg/l of DAMN (2), $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как следует из поляризационных кривых, введение в состав стандартного электролита никелирования, позволяющего получить матовые покрытия, диаминоmaleодинитрила ведет к увеличению катодной поляризации на 70-100 мВ.

Затруднение процесса разряда ионов никеля, очевидно вследствие адсорбции ДАМН на активных центрах поверхности электрода, способствует формированию мелкокристаллического осадка, обладающего высокой отражательной способностью (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость шероховатости (R_a) и отражательной способности (ОС) никелевых покрытий от их толщины (l) и состава электролита

Table 1. Dependence of roughness (R_a) and brightener ability (ОС) of the nickel coatings on its thickness (l) and electrolyte composition

Состав электролита	l , мкм	R_a , нм	ОС, %
Стандартный	3	280	39
	6	330	28
	9	350	16
	12	380	5
Добавка ДАМН, 10 мг/л	3	80	69
	6	95	72
	9	140	75
	12	160	76
Добавка ДАМН, 25 мг/л	3	75	70
	6	90	73
	9	135	76
	12	150	78
Добавка ДАМН, 50 мг/л	3	60	72
	6	80	76
	9	120	79
	12	145	82

Из данных таблицы следует вывод, что введение в состав электролита небольшого количества диаминоmaleодинитрила позволяет снизить уровень шероховатости покрытий в 1,5-2 раза. Существенно, что с увеличением толщины покрытия, полученного из стандартного электролита, отражательная способность резко уменьшается, от 35% при 3 мкм до 5% при 12 мкм. Тогда как покрытия, полученные из модифицированных электролитов, независимо от количества добавленного ДАМН и толщины покрытия имеют постоянную отражательную способность 70-80%.

Структура электроосажденного металла: размер кристаллитов, их форма и ориентация являются важнейшими показателями качества электролитического покрытия. На рис. 2-4 представлены результаты исследования структуры покрытий, полученных из стандартного электролита никелирования и электролита с добавками ДАМН.

Из данных этих рисунков следует, что введение в состав стандартного электролита никелирования 10 мг/л ДАМН уменьшает максимальные размеры кристаллитов от 70 до 20 нм (толщина покрытия 3 мкм). Причем покрытие становится однородным по размерам кристаллитов. Аналогичные результаты получены для покрытий толщиной 6, 9 и 12 мкм.

В табл. 2 суммированы данные о влиянии толщины никелевых покрытий, полученных из

стандартного электролита и модифицированного 10 мг/л ДАМН, на максимальный размер кристаллитов. Из этих данных следует, что под влиянием ДАМН размер кристаллитов уменьшается в 3,5-6 раз. Аналогичные результаты получены для электролитов, содержащих 25 и 50 мг/л ДАМН.

Опыты с применением ячейки Хулла показали, что рассеивающая способность стандартного электролита составляет 25%, а для электролитов никелирования с добавками ДАМН – 55%.

По данным метода наложения фильтровальной бумаги установлено, что при толщине 20 мкм никелевые покрытия на стали, полученные осаждением из стандартного электролита, имеют 18 пор на см², а из электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН – 3 поры на см².

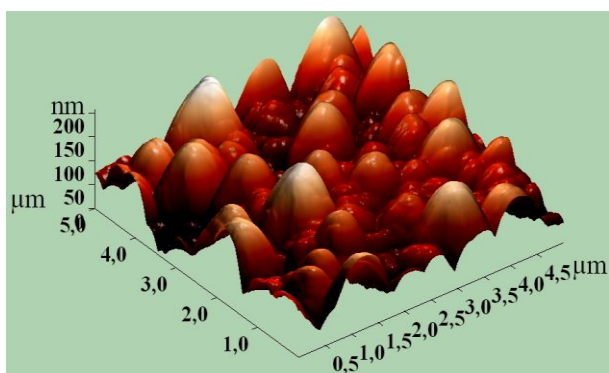


Рис. 2. Рельеф поверхности никелевого покрытия, полученного из стандартного электролита никелирования, при толщине покрытия 3 мкм

Fig. 2. Surface relief of nickel-plate forming from standard nickeling electrolyte at thickness of nickel-plating of 3 μm

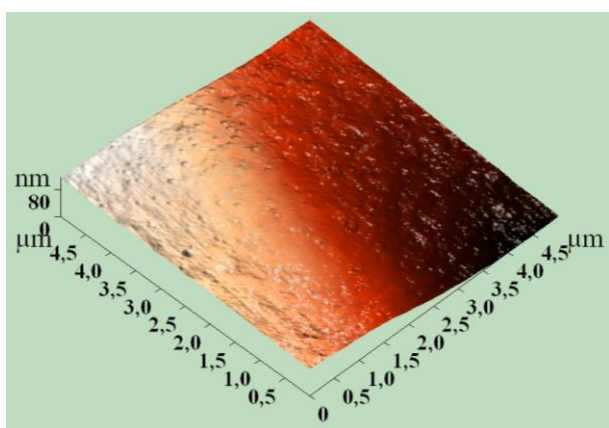


Рис. 3. Рельеф поверхности никелевого покрытия, полученного из электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН, при толщине покрытия 3 мкм

Fig. 3. Surface relief of nickel-plate forming from standard nickeling electrolyte containing 10 mg/l of DAMN at thickness of nickel-plating of 3 μm

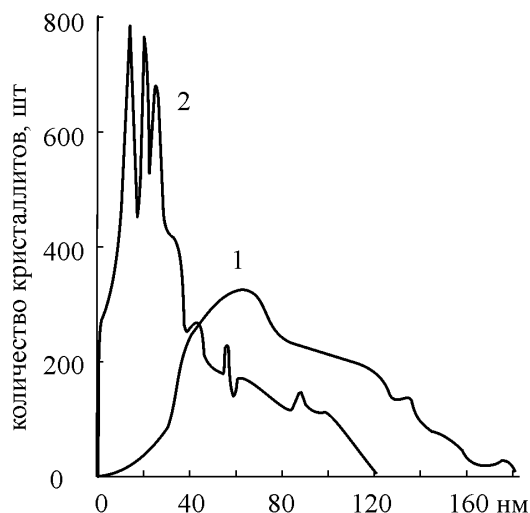


Рис. 4. Усредненное распределение по размерам кристаллитов на поверхности никелевого покрытия, полученного из стандартного электролита (1) и электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН (2), при толщине покрытия 3 мкм

Fig. 4. Average crystallites size distribution on surface of nickel coat forming from standard nickeling electrolyte (1) and from electrolyte containing 10 mg/l of DAMN (2) at thickness of nickel-plating of 3 μm

Таблица 2

Зависимость максимальных размеров кристаллитов, полученных из стандартного электролита никелирования и электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН, от толщины покрытия

Table 2. Dependence of crystallite maximum size obtained from standard nickel-plate electrolyte and from electrolyte with addition of 10 mg/l of DAMN on coverage thickness

Толщина покрытия, мкм	Максимальный размер кристаллитов, мкм	
	Стандартный электролит	Модифицированный
3	70	20
6	120	17
9	125	25
12	150	30

При определении микротвердости использовали покрытия толщиной 10 мкм. Из стандартного электролита получено значение 519,8 кг/мм², из модифицированного (10 мг/л) – 572,0 кг/мм².

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (электрохимические исследования) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (исследование морфологии покрытий).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.** Никелирование. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 192 с.
2. **Кудрявцев Н.Т.** Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.
3. **Буткене Р.В., Муцкуте Д.В.** *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1993. Т. 11. № 6. С. 11 – 15.
4. **Гриликес С.Я., Тихонов К.И.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия. 1990. 288 с.
5. Блестящие электролитические покрытия. Под ред. Ю. Матулиса. Вильнюс: Минтис. 1969. 613 с.
6. **Вячеславов П.М.** Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение. 1977. 93 с.
7. **Милушкин А.С., Абрамочкин Э.С.** Электролит блестящего никелирования. АС СССР № 973673. БИ № 42 от 15.11.1982.
8. **Добровольскис П.-Р.П., Рагаускайте Р.А., Глямжене М.Ю., Эйкхер-Лорка О.С., Купятис Г.-К.К.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 1640211. А1 С25D3/18. Оpubл. 07.04.1991.
9. **Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2133305. Оpubл. 20.07.1999.
10. **Сысоев Г.Н.** Электролит «Виктория». Пат. РФ № 2143502. Оpubл. 27.12.1999.
11. **Балакай В.И., Кудрявцева И.Д.** Низкоконцентрированный электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2213810. Оpubл. 10.10.2003.
12. **Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ 2133305. С2 С25D3/18. Оpubл. 20.07.1999.
13. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2176292. С2 С25D3/18. Оpubл. 27.11.2001.
14. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2194803. С2 С25D3/18. Оpubл. 20.12.2002.
15. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2210638. С2 С25D3/18. Оpubл. 20.08.2003.
16. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2363774. С1 С25D3/18. Оpubл. 10.08.2009.
17. **Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В.** Фталоцианиновые модификаторы электролитов никелирования. *Иzv. вузов. химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 60 – 62.
18. **Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С.** *Macroheterocycles*. 2014. Т. 7. № 3. С. 225 – 232.

REFERENCES

1. **Mamaev V.I., Kudryavtsev V.N.** Nickel-plating. M.: RKhTU. 2014. 192 p. (in Russian).
2. **Kudryavtsev N.T.** Electro-plating with metals. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
3. **Butkene R.V., Mutskute D.V.** *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 1993. V. 11. N 6. P. 11 – 15 (in Russian).
4. **Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I.** Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice. L.: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
5. Bright electrolytic coatings. / Ed. Yu. Matulis. Vlnyus: Mintis. 1969. 613 p. (in Russian).
6. **Vyacheslavov P.M.** Electrolytic plating of alloys. L.: Mashinostroenie. 1977. 93 p. (in Russian).
7. **Milushkin A.S., Abramochkin E.S.** Electrolyte of bright nickel-plating. Author certificate of USSR N 973673. BI N 42 from 15.11.1982 (in Russian).
8. **Dobrovolskis P.-R.P., Ragauskaiyte R.A., Glyamzhene M.Yu., Eiykher-Lorka O.S., Kupyatis G.-K.K.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 1640211. A1C25D3/18. Published 07.04.1991 (in Russian).
9. **Ageenko N.S., Sedoiykin A.A., Polyakov N.A.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 2133305. Published 20.07.1999.
10. **Sysoev G.N.** Electrolyte Viktoriya. RF Patent N 2143502. Published 27.12.1999 (in Russian).
11. **Balakaiy V.I., Kudryavtseva I.D.** Low concentrated electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 2213810. Published 10.10.2003 (in Russian).
12. **Ageenko N.S., Sedoiykin A.A., Polyakov N.A.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 213305. C2 C25D3/18. Published 20.07.1999 (in Russian).
13. **Milushkin A.S.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 2176292. C2 C25D3/18. Published 27.11.2001 (in Russian).
14. **Milushkin A.S.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 2194803. C2 C25D3/18. Published 20.12.2002 (in Russian).
15. **Milushkin A.S.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 2210638. C2 C25D3/18. Published 20.08.2003 (in Russian).
16. **Milushkin A.S.** Electrolyte of bright nickel-plating. RF Patent N 2363774. C2 C25D3/18. Published 10.08.2009 (in Russian).
17. **Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V.** Phthalocyanine modifiers of nickel-plating electrolyte. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 12. P. 60-62 (in Russian).
18. **Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V., Semeikin A.S.** *Macroheterocycles*. 2014. V. 7. N 3. P. 225 – 232 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.05.2016
Принята к опубликованию 14.06.2016

Received 04.05.2016
Accepted 14.06.2016