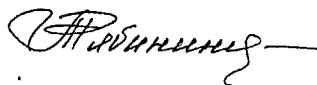


На правах рукописи



РЯБИНИНА Елена Ивановна

**КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГИПОФОСФИТ-ИОНА
И ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-P
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2003

Работа выполнена на кафедре физической химии
Воронежского государственного университета

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Соцкая Надежда Васильевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Григорьев Валентин Петрович
доктор химических наук, доцент
Семенов Виктор Николаевич

Ведущая организация:
Саратовский государственный университет

Защита состоится «20» ноября 2003г. в 14 час.00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ВорГУ, ауд 243.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан « 17 » октября 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор



Семенова Г. В.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Осаждение никеля гипофосфитом натрия сопровождаемое формированием Ni,P-сплавов, приводит к образованию покрытий, обладающих рядом ценных свойств. Этот процесс широко известен, как химическое осаждение никеля или химическое никелирование. В его основе лежат электрохимические реакции. Лимитирующей является анодное окисление гипофосфит-иона, катодные реакции помимо основной (восстановление ионов никеля), включают осаждение фосфора из гипофосфита натрия и выделение водорода. Кроме того, первоначально инициируемый металлом-катализатором процесс может развиваться с непредсказуемой пространственно-временной самоорганизацией с образованием осадка и на целевой поверхности, и в объеме электролита. Процессы, протекающие в объеме электролита, являются побочными и приводят к дестабилизации (саморазложению) раствора. Одним из путей предотвращения этого явления служит введение в электролит органических добавок (стабилизаторов), основное назначение которых – уменьшение скорости побочной реакции. Однако, они могут влиять и на процессы, протекающие на целевой поверхности, изменяя кинетику парциальных реакций, состав и свойства образующейся поверхности.

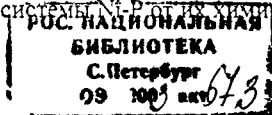
Известно большое количество таких соединений, чаще всего это органические серо- и азотсодержащие вещества, наиболее широко используемой из которых является тиомочевина. Однако, на сегодняшний день физико-химические аспекты действия добавок в электролите химического никелирования выявлены пока на качественном уровне. Знание механизма их действия необходимо для разработки стабильных электролитов химического никелирования и высокопроизводительного процесса осаждения Ni,P-покрытий заданного состава.

Исследования выполнены по заказ-наряду Минобразования РФ «Термодинамика и кинетика электрохимических процессов на металлах, интерметаллидах и металл-ионитах» (тематический план ВГУ на 1997–2002 гг.)

Цель работы: установление механизма действия органических добавок с различной природой гетероатомов (S, N, O) в анодном окислении гипофосфит-иона и его проявление в объемных и поверхностных процессах, протекающих в электролите химического осаждения Ni,P- сплавов.

Задачи исследования:

- изучение роли гетеро- и циклических аналогов тиомочевины, а также добавок с –S-S- фрагментом в кинетике анодного окисления гипофосфит-иона;
- установление механизма действия добавок на объемные и поверхностные процессы осаждения сплавов системы Ni-P с органическим составом и структуры;



- исследование влияния добавок на состав, пористость и коррозионные свойства Ni,P-покрытий;
- разработка основных физико-химических принципов выбора стабилизирующих добавок для электролита химического никелирования.

Научная новизна.

1. Предложен и экспериментально обоснован механизм как ускоряющего, так и замедляющего действия органических добавок в процессе анодного окисления гипофосфит-иона в зависимости от их адсорбционных и поляризующих свойств. Ингибирующее действие добавок с различной природой гетероатома (S, N, O) главным образом зависит от их адсорбционной способности, в свою очередь определяемой электродонорными свойствами гетероатома, количеством и природой функциональных групп (-S-S- > -S-> -SCH- > -NH₂ > -NCH₃ > -NH > C=O). Каталитическое ускорение реакции окисления вызывают только серосодержащие органические добавки, поляризующие связь P-H в гипофосфит-ионе за счет акцепторного действия гетероатома серы.

2. Установлены общие закономерности и специфика процессов химического осаждения никель-фосфорных сплавов в объеме электролита и на целевой поверхности в присутствии органических добавок. В зависимости от природы и концентрации добавки могут как ускорять, так и замедлять эти реакции. Результирующий эффект зависит от степени проявления исследованными соединениями адсорбционных, поляризующих и комплексообразующих свойств. Доминирующим фактором в ускорении поверхностной реакции в присутствии серосодержащих добавок являются их поляризующие свойства, а в ускорении объемной реакции в присутствии азотсодержащих добавок - комплексообразующие. Ингибирующее действие добавок всех изученных типов на оба процесса определяется их адсорбционными свойствами через изменение степени заполнения поверхности.

3. Получены новые экспериментальные данные, подтверждающие важную роль включения в состав покрытия фосфора и серы в формировании каталитической активности поверхности. Установлена взаимосвязь коррозионной стойкости покрытия с его составом и природой добавки. Рост содержания фосфора в покрытии увеличивает его коррозионную стойкость, а серы - снижает.

4. Выявлена качественная корреляция между скоростями химического осаждения Ni,P-сплава и анодного окисления гипофосфит-иона, подтверждающая определяющую роль последней в процессе химического никелирования и позволяющая осуществлять разработку составов электролитов химического никелирования с нужным комплексом свойств по данным электрохимических исследований. Сформулированы основные физико-химические принципы подбора стабилизирующих добавок, учитывающие их влияние на объемную, поверхностную реакции, состав покрытия и его свойства.

Практическая значимость. Полученные данные могут служить основой для системного подбора стабилизирующих добавок для электролита химического никелирования, разработки стабильных, технологичных растворов и получения покрытий с заданными свойствами.

На защиту выносятся:

1. Механизм действия органических добавок на лимитирующую реакцию процесса - анодное окисление гипофосфит-иона, заключающийся в изменении каталитической активности покрытия.
2. Закономерности влияния органических добавок с различной природой гетероатома на скорости осаждения сплавов системы Ni-P в электролите химического осаждения, состав и свойства осадков.
3. Физико-химические представления об осаждении сплавов системы Ni-P в присутствии органических добавок с различной природой гетероатома (S, N, O) и основные принципы их подбора для электролита химического осаждения никеля гипофосфитом натрия.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ в форме статей и тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: региональной научно-практической конференции «Проблемы химии и химтехнологии» (Тамбов, 1996), Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1997), Всероссийской научно-технической конференции «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и в производстве печатных плат» (Пенза, 2000), VI региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии» (Воронеж, 1998), Всероссийской конференции «Проблемы коррозии и защиты металлов» (Тамбов, 1999), Международной конференции «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности» (Москва, 2001), I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2002» (Воронеж, 2002), Всероссийской научно-практической конференции «Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке» (Москва, 2003).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы (157 наименований), изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Процесс химического осаждения никель-фосфорного сплава (обзор литературы). Обобщены сведения об особенностях и механизме процесса осаждения сплавов системы Ni-P в электролите химического никелирования и анодного окисления гипофосфита натрия. Особое внимание уделяется роли органических добавок. Показано, что имеющиеся литературные данные разрознены и не дают целостного представления о механизме химического осаждения никеля и действии стабилизирующих добавок, что делает необходимым более глубокое теоретическое и экспериментальное исследование данной проблемы.

Глава 2. Исследуемая система, экспериментальные методы.

Электрохимические исследования проводились в ячейке ЯСЭ-2 в условиях естественной аэрации с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Рабочим электродом являлся Ni-электрод площадью 0.50 см^2 с Ni,P-покрытием, катодно осажденным из раствора химического никелирования, как с добавками, так и без них. Вспомогательный электрод - платиновая сетка, электрод сравнения - хлоридсеребряный. Потенциодинамические анодные кривые снимались в растворе гипофосфита натрия (0.28 моль/л) и регистрировались на самописце ПДА-1. Скорость развертки напряжения - $2 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.).

Состав электролита химического никелирования, моль/л : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0.08, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0.28, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0.20, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 0.07. В качестве добавок для исследования были выбраны: тиомочевина (5), зарекомендовавшая себя как стабилизатор процесса химического осаждения никеля, ее гетероциклические аналоги (гетероциклы, содержащие фрагмент тиомочевины) добавки 3–7, ее гетероаналоги (9, 13) и их циклические аналоги – 8, 10–12 (гетероциклы, содержащие фрагмент гуанидина и мочевины), а также соединения с –S–S– фрагментом (1, 2) (табл.1).

В процессе химического никелирования покрытия осаждали на прямоугольные стальные образцы марки Ст.3, площадью поверхности 0.23 дм^2 . Температура в процессе осаждения поддерживалась на уровне $80 \pm 2^\circ\text{C}$ водяной баней LW – 4. Объем электролита – 50 мл, время никелирования каждого образца 30 мин. Для корректировки использовали раствор состава, моль/л : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0.32, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0.8, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 0.28, раствор гипофосфита натрия – 2.5. pH раствора на уровне 5.5 поддерживался добавлением 10%-ного раствора NaOH и контролировался с помощью иономера ЭВ-74, точность определения ± 0.05 . Реактивы имели исходную квалификацию «х.ч.». В ходе исследований также проводился контроль состава электролита по ионам никеля, фосфит- и гипохлорит- ионам. Содержание фосфора и серы в покрытии определяли двумя способами: по разнице между массой осажденного покрытия и массой никеля, рассчитанной по данным химического анализа, а также рентгенофлуоресцентным методом на приборе VRA-30. Режим: 30 kV, 30 mA, сенсификационный счетчик, кристалл - анализатор LiF (200). Время экспозиции 30 сек.

Пористость покрытия определяли путем выявления в нем пор с помощью калия железосинеродистого, взаимодействующего с подслоем с образованием окрашенных соединений. Коррозионные испытания проводились в 3% -ном растворе NaCl в течение 1 месяца в условиях естественной аэрации. Определение изменения массы образца осуществлялись гравиметрическим методом. Все экспериментальные данные статистически обрабатывались с помощью компьютерных программ при доверительной вероятности 0.95.

Таблица 1. Исследуемые добавки

№* п/п	Обозначение	Название	Структурная формула	Интервал концентраций, моль/л
1	◇	2,2'- диаминоди- тиодибензол		$10^{-11} - 10^{-3}$
2	■	Динатриевая соль 4,4'- дитиодибен- золдисульфо- кислоты		$10^{-8} - 10^{-3}$
3	●	4- тиазолидинон- 2-тион		$10^{-5} - 10^{-3}$
4	◆	2- аминотиазолин		$10^{-5} - 10^{-3}$
5	▲	Тиомочевина		$10^{-8} - 10^{-2}$
6	□	4-имидазолон- 2-тион		$10^{-6} - 10^{-2}$
7	○	Тиобарбитуро- вая кислота		$10^{-7} - 10^{-3}$
8	-	N-(4- метилхиназо- лин-2-ил)- гуанидин		$10^{-10} - 10^{-3}$
9	Δ	Гуанидин		$10^{-10} - 10^{-3}$
10	-	4-амино-1,3- диметилура- цил		$10^{-8} - 10^{-2}$
11	ж	1-метилурацил		$10^{-8} - 10^{-3}$
12	+	Барбитуровая кислота		$10^{-8} - 10^{-3}$
13	x	Мочевина		$10^{-7} - 10$

*Номера добавок и их обозначения в таблице и на рисунках одинаковы.

Глава 3. Анодное окисление гипофосфит-иона в присутствии органических добавок. Проведен анализ экспериментальных данных по влиянию органических добавок на анодное окисление гипофосфит-иона.

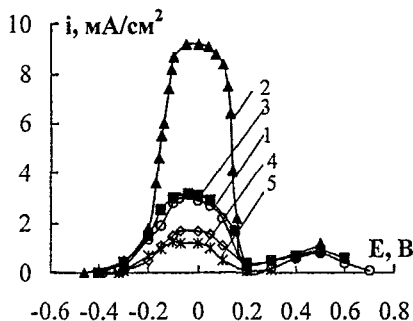


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые на Ni,P-электроде в растворе гипофосфита натрия без добавки (1) и с добавками различной природы и концентрации (2-5): 2 — диатриевая соль 4,4'-дибензолдисульфокислоты $C = 10^{-6}$ моль/л; 3 — диатриевая соль 4,4'-дибензолдисульфокислоты $C = 10^{-8}$ моль/л; 4 — барбитуровая кислота $C = 10^{-8}$ моль/л; 5 — 4-амино-1,3-диметилурацил $C = 10^{-6}$ моль/л.

мых соединений проявляется во влиянии на стационарный потенциал E_{cm} никель-фосфорного электрода и в изменении i_n первого пика. Стационарный потенциал никель-фосфорного электрода постоянного состава (94%Ni, 6%P) E_{cm1} зависит от природы и концентрации добавок. Одни добавки монотонно смещают его в положительную область, другие при определенной концентрации сдвигают в отрицательную и лишь при дальнейшем росте концентраций в положительную. К первой группе (I) относятся все рассматриваемые кислород- и азотсодержащие добавки, ко второй (II) — серосодержащие. Наибольшее влияние на изменение E_{cm1} оказывают добавки II группы.

Скорость анодного окисления гипофосфит-иона i_1 на исследуемом электроде меняется при введении органических добавок в исследуемый электролит следующим образом. Добавки I группы уменьшают ее во всем интервале исследуемых концентраций. При достижении некоторой определенной концентрации скорость процесса практически не изменяется. Добавки II группы в области низких концентраций увеличивают, а при дальнейшем росте резко снижают скорость окисления $H_2PO_2^-$ вплоть до полного прекращения процесса. Обнаружена определенная взаимосвязь

Анодная поляризационная кривая Ni,P-электрода в растворе гипофосфита натрия имеет два широких пика при потенциалах $E_{n1} = -0.18 \pm 0.15$ В, $E_{n2} = 0.40 \pm 0.60$ В. Окисление восстановителя характеризует первый пик; второй соответствует области растворения Ni,P-покрытия. Введение в электролит органических добавок, различающихся природой и концентрацией, не оказывает влияния на форму анодной кривой и величину потенциалов пиков E_n (рис.1). Эти закономерности свойственны всем исследуемым добавкам. Независимость E_n от природы и концентрации добавки позволяет проводить сравнение скоростей процесса по максимальным величинам плотностей тока i_n . Действие рассматриваемых соединений проявляется во влиянии на стационарный потенциал E_{cm}

между величиной E_{cm1} и i_1 (рис. 2). Сдвиг стационарного потенциала в отрицательную сторону сопровождается увеличением, а в положительную — уменьшением скорости анодного окисления гипофосфит-иона.

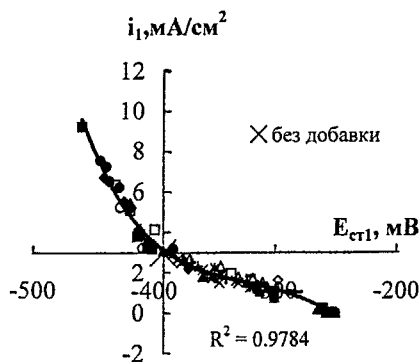


Рис. 2. Скорость окисления гипофосфит-иона в зависимости от значения стационарного потенциала Ni,P-сплава.

двойного электрического слоя и энергия активации реакции за счет образования промежуточных активных частиц (энергетический эффект). При этом скорость реакции может, как возрастать, так и убывать.

Для ответа на вопрос о характере неоднородности поверхности и механизме действия добавок экспериментальные данные были обработаны в критериальных координатах уравнений формальной теории ингибирования, соответствующих блокировочному и энергетическому механизмам при разных изотермах адсорбции*.

Критерием справедливости той или иной модели являлась линеаризация экспериментальных данных в соответствующих координатах (табл. 2). Окончательный выбор модели осуществлялся сравнением коэффициентов корреляции полученных прямых. Было установлено, что окисление гипофосфит-иона на сплаве системы Ni-P постоянного состава в присутствии добавок протекает на равномерно-неоднородной поверхности. Механизм действия добавки зависит от ее природы и меняется по мере изменения концентрации в растворе. У небольшой группы добавок в области малых концентраций проявляется преимущественно энергетическое действие, а в области больших — блокировочное. При малых концентрациях они выступают в роли катализаторов анодного процесса, а в области больших концентраций полностью его тормозят. Данную группу составляют серосодержащие соединения — тиомочевина и ее гетероциклические аналоги.

*Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С.М. Решетников. - Л.: Химия. 1986. - 200 с.

Целью дальнейшего исследования было выявление природы обнаруженных эффектов. Добавка может повлиять на скорость процесса двумя способами. Во-первых, адсорбируясь на активных центрах, органические молекулы уменьшают долю поверхности, свободную для протекания реакции. В этом случае скорость процесса уменьшается, добавка оказывает блокировочное действие. Во-вторых, в результате адсорбции добавки изменяется структура

Существует также ряд соединений, действие которых обусловлено преимущественно блокировочным эффектом. Такие добавки оказывают ингибирующее действие на процесс окисления гипофосфит-иона практически во всем интервале концентраций. К ним относятся мочевина и 2,2'-

Таблица 2. Коэффициенты корреляции прямых, полученных обработкой экспериментальных данных в критериальных координатах, соответствующих различным моделям

№ п/п	Интервал концентраций, моль/л	Коэффициенты корреляции					
		Блокировочный механизм			Энергетический механизм		
		Поверхность			Поверхность		
		Однородная	Равномерно-неоднородная	Экспоненциально-неоднородная	Однородная	Равномерно-неоднородная	Экспоненциально-неоднородная
		$\ln\left(\frac{i_1^0}{i_1}\right) - c$	$\frac{i_1}{i_1^0} - \ln c$	$\ln\left(1 - \frac{i_1^0}{i_1}\right) - \ln c$	$\ln \ln\left(\frac{i_1}{i_1^0}\right) - c$	$\ln \frac{i_1^0}{i_1} - \ln c$	$\ln \ln\left(\frac{i_1^0}{i_1}\right) - \ln c$
1	$1 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-6}$	0,3026	0,8766	—	—	0,8417	—
2	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$	0,9896	0,8395	—	0,9998	0,8894	—
	$1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$	0,5847	0,9118	—	—	0,9344	—
3	$4 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-3}$	0,7948	0,7329	0,7736	0,8149	0,7484	—
	$3 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$	0,9120	0,9531	—	—	0,8707	—
4	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	0,5591	0,8936	—	—	0,8088	—
5	$1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,4465	0,8642	0,8653	—	0,9499	—
	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$	0,9162	0,9255	0,9694	—	0,7936	—
6	$1 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$	0,8181	1,0000	0,9388	0,6952	0,9947	—
	$2,5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,9732	0,9434	—	—	0,9787	—
9	$1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,3146	0,9837	—	—	0,9811	0,9390
10	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-5}$	0,9862	0,9862	—	—	0,9973	0,9789
11	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-5}$	0,8056	0,9991	—	—	0,9924	0,9958
12	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-5}$	0,5809	0,9684	—	—	0,9561	0,9722
13	$1 \cdot 10^{-7} - 1$	0,6041	0,9257	0,8871	—	0,9192	0,8957
	1-31,6	0,5468	0,8961	0,8700	—	0,9058	0,8797

диаминодитиодибензол. Большая часть исследованных добавок в рассматриваемом интервале концентраций проявляет смешанное действие. В эту группу входят гуанидин и гетероциклические аналоги мочевины. Рассчитанные значения максимальной степени заполнения поверхности $\Theta_{\max}$ в области концентраций, где добавки проявляют блокировочный механизм,

по уравнению: $\Theta = 1 - \frac{i_1}{i_1^0}$, где i_1 — величина плотности тока при введении

добавки; i_1^0 — плотность тока в ее отсутствии, приведены в табл. 3 и сопоставлены с имеющимися литературными данными. Найденные таким образом величины $\Theta_{\max}$ для мочевины, барбитуровой кислоты и тиомочевины

имеют близкие величины с соответствующими значениями, полученными емкостными измерениями.

Таблица 3. Максимальные степени заполнения поверхности $\Theta_{\max}$

Добавка	Концентрация, моль/л	$\Theta_{\max}$	
		рассчитанное	полученное емкостными измерениями*
1	$3 \cdot 10^{-6}$	1.00	
2	$3 \cdot 10^{-4}$	1.00	
3	$4 \cdot 10^{-4}$	1.00	
4	$5 \cdot 10^{-4}$	1.00	
5	$7 \cdot 10^{-4}$	1.00	1 [1]
6	$1 \cdot 10^{-3}$	1.00	
9	$5 \cdot 10^{-3}$	0.70	
10	$3 \cdot 10^{-3}$	0.66	
11	$2 \cdot 10^{-3}$	0.57	
12	$1 \cdot 10^{-3}$	0.52	0.55 [2]
13	10	0.50	0.50 [3]

Сравнение $\Theta_{\max}$ для каждой добавки с учетом концентрации, при которой она достигается, позволяет судить об адсорбционной способности данного вещества и делать выводы о том, как и какие факторы ее определяют. Увеличение донорных свойств гетероатома для веществ-гетероаналогов, наличие в структуре соединения циклических фрагментов, а также присутствие функциональных групп с хорошо выраженными донорными свойствами (тиокетонная $=S$ и сульфидная $-S-S-$) приводят к росту

адсорбционной способности добавки. Введение заместителей в структуру добавки в зависимости от их природы может вызывать как увеличение, так и снижение адсорбционных свойств вещества, при этом по влиянию на адсорбционную способность заместители можно расположить следующим образом: кето- < метил- < амино- < тиогруппа. Характер изменения степеней заполнения поверхности для азотсодержащих добавок коррелирует с их основными свойствами (табл. 3). Так, гуанидин, имеющий среди них максимальное значение $\Theta_{\max}$ является сильным основанием и в гипофосфитном электролите практически полностью находится в виде протонированной формы. В ряду гетероциклических производных мочевины основность веществ снижается при переходе к барбитуровой кислоте и соответственно уменьшается $\Theta_{\max}$.

Сопоставление величины $\Theta_{\max}$ со скоростью окисления гипофосфита натрия i , выявило, что чем выше адсорбционная способность добавки, тем более эффективным ингибитором она является в области высоких концентраций. Это справедливо для всех исследованных веществ. Для добавок второй группы, проявляющих при малых концентрациях каталитическое действие, установлено также, что с ростом адсорбционной способности

- *
1. Петухов И.В. Адсорбция тиомочевины на никелевом электроде / И.В. Петухов, М.Г. Щербань, В.И. Кичигин // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 92-94.
2. Гринберг В.А. Адсорбция и электроокисление барбитуратов на платиновом электроде / В.А. Гринберг, Ю.Б. Васильев, Е.К. Тусеева // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 776-780.
3. Громыко В.А. Электроокисление мочевины. I. Совместная адсорбция ионов хлора и мочевины на гладком платиновом электроде / В.А. Громыко, Т.Б. Цыганкова, В.Б. Гайдадымов, Ю.Б. Васильев, В.С. Багоцкий // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 11. – С. 1685–1689.

возрастает и каталитический эффект.

Объяснение этому может быть дано исходя из природы лимитирующей стадии окисления гипофосфита натрия - разрыва связи Р-Н в гипофосфит-ионе. Данному процессу должно способствовать любое воздействие, приводящее к ослаблению и деформации Р-Н связи. Общим в структуре добавок, проявляющих ускоряющее действие, является присутствие одного или нескольких атомов серы. Известно, что сера, также, как и азот и кислород, является σ -электронодонором, но в отличие от них, за счет наличия вакантных d-орбиталей - π -электроноакцептором. Модифицирование поверхности электроноакцепторными добавками может приводить к увеличению энергии связи металл-водород, за счет формирования промежуточных реактивных комплексов металл-S-гипофосфит-ион, сопровождающегося перераспределением электронной плотности и поляризацией связи Р-Н, приводящим к ее ослаблению. Дальнейшее накопление добавки на поверхности электрода будет и далее увеличивать энергию связи Me-H, а порожденное увеличением адсорбции сокращение активной поверхности металла способствовать общему снижению скорости окисления гипофосфит-иона, т.е. активирующее действие добавки перейдет в ингибирующее. Данное объяснение косвенно подтверждается влиянием исследуемых органических соединений на стационарный потенциал E_{cm1} .

Поскольку анодное окисление $H_2PO_2^-$ протекает с участием гетерогенной химической реакции, скорость такой реакции должна зависеть от состояния поверхности, ее каталитической активности. В связи с этим был изучен процесс окисления гипофосфита натрия на покрытии, сформированном в присутствии исследуемой добавки.

Обнаружено, что органические соединения влияют на каталитические свойства поверхности и также разделяются на две группы, идентичные по составу выявленным выше. Стационарный потенциал Ni, P -покрытий E_{cm2} для добавок I группы имеет более отрицательное значение; II группы - в зависимости от концентрации может смещаться как в положительную, так и отрицательную сторону. Скорость окисления гипофосфит-иона i_2 на покрытии, полученном в присутствии добавок, изменяется следующим образом. Добавки I группы повышают скорость окисления гипофосфит-иона на покрытии, сформированном в их присутствии, т.е. увеличивают каталитическую активность поверхности, причем рост концентрации незначительно уменьшает эту величину. Добавки II группы в определенной области концентраций несколько увеличивают данный параметр, затем резко снижают.

По эффективности влияния добавки можно расположить в следующий ряд ($C=10^{-6}$ моль/л): барбитуровая кислота > 1-метилурацил > 4-амино-1,3-диметилурацил > гуанидин > тиобарбитуровая кислота > 4-имидазолон-2-тион > тиомочевина > 2-аминотиазолин > 4-тиазолидинон-2-тион > динатриевая соль 4,4'- дитиодибензолдисульфокислоты > 2,2'-диаминодитиодибензол.

Замечено, что чем сильнее адсорбционные свойства добавки, тем менее каталитически активная поверхность формируется в ее присутствии, что, очевидно, связано с влиянием добавки на состав формирующегося покрытия.

Сопоставление скорости анодного окисления гипофосфит-иона i_2 с составом покрытий выявило корреляцию между ними (рис. 3). Скорость анодного окисления гипофосфит-иона возрастает с увеличением содержания фосфора до 10-12 %, выше которого наблюдается ее снижение, а также зависит от включения серы. В малых количествах сера увеличивает или незначительно уменьшает скорость окисления гипо-

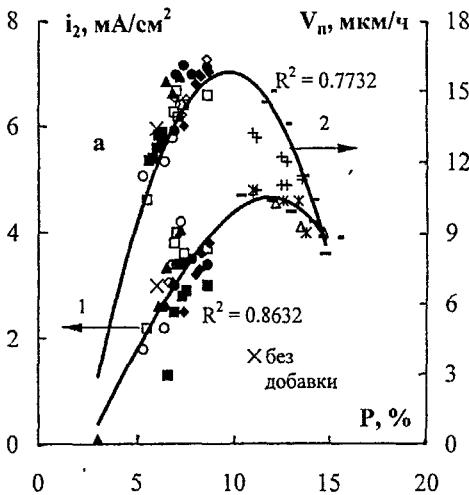
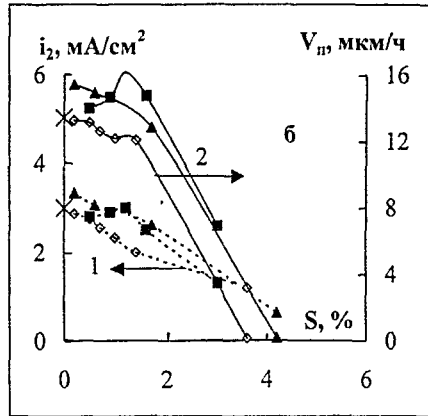


Рис. 3. Зависимости скоростей окисления гипофосфит-иона (1) и поверхностной реакции (2) от содержания фосфора (а) и серы (б) в покрытии.

фосфит-иона, а увеличение содержания в покрытии (более 2 %) приводит к ее резкому снижению. Повышение электрокаталитической активности никелевого электрода в реакции анодного окисления гипофосфит-иона при включении серы и фосфора объясняется, по-видимому, изменением как электронной, так и геометрической структуры поверхности. Эти элементы, являясь акцепторами электронов, увеличивают сродство к электрону поверхностного слоя основного металла и тем самым увеличивают энергию связи Ме-

H, что как было показано выше, ведет к ускорению реакции анодного окисления гипофосфит-иона. Кроме того, с ростом содержания фосфора в покрытии наблюдается переход от кристаллической к аморфной структуре. Таким образом, изменение каталитической активности сплава системы Ni-P в реакции анодного окисления гипофосфита натрия обусловлено влиянием добавок на его состав.

Глава 4. Кинетика химического осаждения в присутствии органических добавок различной природы. Представлены результаты по изучению влияния исследуемых добавок на скорости процессов в объеме электролита (объемная реакция) и на поверхности металла-катализатора (поверхностная реакция), а также состав покрытия, его пористость и коррозионные свойства.

Суммарные реакции, протекающие в электролите химического никелирования в кислой среде можно представить следующими уравнениями:

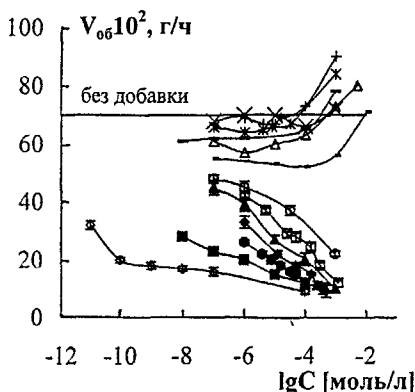
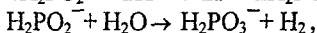
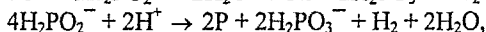
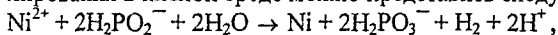


Рис. 4. Зависимость скорости объемной реакции от концентрации добавок.

которые идут как на поверхности металла-катализатора, так и в объеме электролита. Объемная реакция отличается от поверхностной наличием гомогенной стадии образования зародышей металла.

Скорость процесса в объеме раствора ($V_{об}$) при введении добавок уменьшается пропорционально их концентрации (рис. 4). Исключение составляют добавки I группы - азотсодержащие, которые увеличивают скорость при концентрациях $\geq 0,0001$ моль/л. Сравнение гетеро- и циклических аналогов тиомочевины при изомольной концентрации позволило расположить их по уменьшению ингибирующего действия в следующей последовательности:

4-тиазолидинон-2-тион > 2-аминотиазолин > тиомочевина > 4-имидазолон-2-тион > тиобарбитуровая кислота > гуанидин > 4-амино-1,3-диметилурацил > 1-метилурацил > барбитуровая кислота > мочевина и установить, что их ингибирующее действие находится в соответствии с электродонорными свойствами $S > N > O$. Лучшими являются серосодержащие добавки, их ингибирующий эффект в значительной степени зависит от количества гетероатомов в молекуле вещества и природы функциональных групп: $-S-S-> -S-> -SCH-$. Среди азотсодержащих добавок ингибирующее действие уменьшается в ряду: $-\text{NH}_2 > -\text{NCH}_3 > -\text{NH}$.

Скорость процесса на поверхности металла при введении добавок меняется по-разному в зависимости от их природы и концентрации (рис. 5). В области высоких концентраций все добавки являются ингибиторами процесса осаждения покрытия. Закономерности ингибирующего действия

для всех добавок те же, что и в растворе электролита и зависят от адсорбционных свойств атомов или функциональных групп атомов. Чем

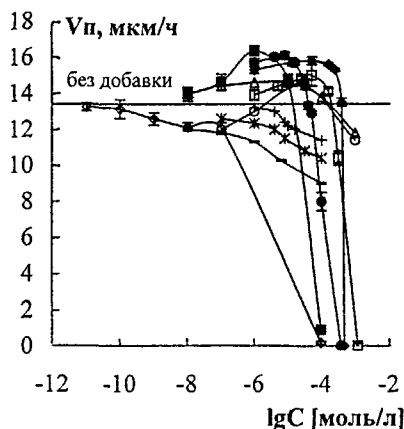


Рис. 5. Зависимость скорости поверхностной реакции от концентрации добавок.

малых концентрациях, но ингибирует осаждение при введении в электролит

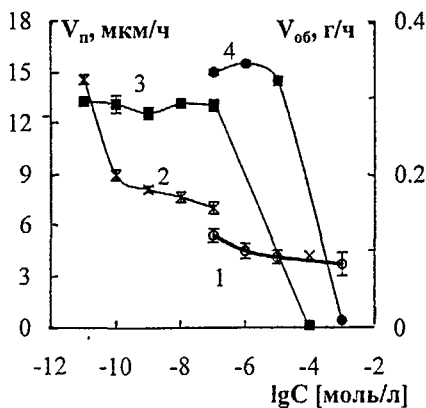


Рис. 6. Зависимость скоростей объемной (1, 2) и поверхностной (3, 4) реакций от концентрации добавки 2,2'-диаминодифенилбензол, вводимой в раствор химического осаждения Ni,P-сплава: 2, 3 — добавка введена в электролит до начала эксперимента; 1, 4 — после 30 мин. от начала процесса.

выше адсорбционные свойства добавки, тем больше степень поверхностного заполнения поверхности (табл. 3) и ингибирующий эффект. При малых концентрациях добавки могут проявлять как ингибирующее, так и ускоряющее воздействие, при этом чем больше добавка проявляет ускоряющий эффект в области малых концентраций, тем сильнее ее ингибирующие свойства в области больших концентраций.

Исключение составляет 2,2'-диаминодифенилбензол. Данная добавка не проявляет ускоряющего действия при малых концентрациях, но ингибирует осаждение при введении в электролит до начала процесса. Введение добавки после 30 мин осаждения покрытия, приводит к уменьшению скорости в объеме электролита и на целевой поверхности (рис. 6). По-видимому, когда вводим добавку в электролит, содержащий центры кристаллизации, то добавка адсорбируется преимущественно на малых частицах в объеме электролита, что сказывается на усилении ингибирующего воздействия. Эффективная концентрация ее на поверхности при этом уменьшается, что приводит к снижению поверхностного ингибирующего действия и даже ускорению реакции.

Установлено, что состав покрытия зависит как от природы, так и концентрации добавок. Азотос-

держание добавки способствуют повышению содержания фосфора до 15%, серосодержащие, незначительно меняющие состав основных компо-

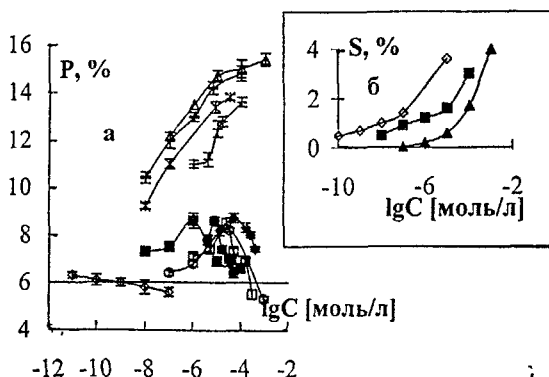


Рис. 7. Зависимость содержания фосфора (а) и серы (б) в покрытии от концентрации добавок.

зависят от содержания фосфора и серы. Чем больше содержание фосфора

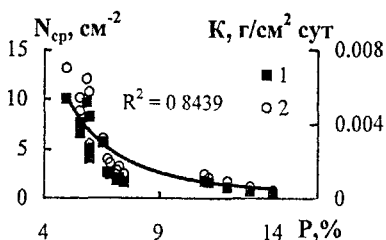


Рис. 8. Коррозионная стойкость (1) и пористость (2) покрытий в зависимости от содержания фосфора.

нентов в сплаве, приводят к включению серы. Причем на содержание серы в покрытии влияет не только концентрация вводимой добавки, но и природа добавки (рис. 7). Чем выше адсорбционная способность, тем больше серы содержится в покрытии.

Показано, что пористость (N_{cp}) и коррозионные свойства (K) покрытия

зависят от содержания фосфора и серы. Чем больше содержание фосфора в покрытии, тем меньше его пористость и больше коррозионная стойкость. При увеличении содержания фосфора от 6 до 15% пористость снижается примерно в 10 раз, что, по-видимому, связано с переходом от кристаллической к аморфной структуре (рис. 8). Включение серы в покрытие приводит к росту его пористости и соответственно снижению коррозионной стойкости.

Глава 5. Физико-химические представления об осаждении Ni,P-сплава в присутствии органических добавок и разработка научно-обоснованного подхода для их подбора. Сопоставление рассчитанных по электрохимическим данным величин степеней заполнения поверхности $\Theta_{\max}$ (табл.3) со скоростями реакций ($V_{\text{об}}$ и $V_{\text{п}}$) (рис. 4, 5) в электролите химического осаждения позволило установить существование прямых корреляций между ними. В области максимального заполнения поверхности $\Theta_{\max}$ серосодержащие добавки при концентрациях, соответствующих этой области, полностью подавляют реакции как в объеме, так и на поверхности металла-катализатора. Более сильным ингибитором в электролите химического осаждения является та добавка, которая имеет максимальное поверхностное заполнение при минимальной концентрации в про-

цессе анодного окисления гипофосфит-иона. Для азотсодержащих добавок величина $\Theta_{\max}$ ниже по сравнению с серосодержащими, а скорость процесса в объеме электролита выше. Это приводит к тому, что если величина $\Theta_{\max}$ недостаточна для блокирования поверхности, продолжается рост твердой фазы в объеме электролита. Увеличение скорости осаждения в присутствии азотсодержащих добавок (рис. 4) связано с тем, что ингибируя реакцию окисления гипофосфит-иона за счет блокировки поверхности, они одновременно способствуют росту каталитической активности поверхности, влияя на ее состав. Поскольку в интервале концентраций, соответствующих максимальной степени заполнения поверхности наблюдается рост ее каталитической активности за счет увеличения содержания фосфора в покрытии, то это приводит к ускорению процесса в объеме электролита.

В интервале концентраций до предельного заполнения все исследуемые добавки уменьшали скорость объемных реакций, но по-разному влияли на скорость поверхностных. Серосодержащие добавки, обнаруживающие каталитическое действие на анодную реакцию, увеличивали скорость осаждения покрытия. При концентрации, отвечающей максимальной скорости анодного окисления, наблюдалось наибольшее значение V_n . Такая корреляция может свидетельствовать о том, что ускорение процесса осаждения сплава системы Ni-P связано с ускорением реакции окисления гипофосфит-иона в результате влияния функциональных групп добавок на поляризуемость Р-Н связи в молекуле восстановителя за счет образования промежуточных реактивных комплексов металл-S-гипофосфит-ион. Азотсодержащие добавки ингибировали реакцию анодного окисления гипофосфит-иона за счет блокирования активных мест поверхности и в то же время увеличивали ее каталитическую активность за счет изменения состава. В действии на процесс осаждения покрытия для большинства из этих добавок определяющим является ингибирующий эффект. Установленный симбатный характер зависимости V_n и анодного окисления гипофосфита натрия (рис.3) от состава покрытия также указывает на существование взаимосвязи между ними, что позволяет проводить мониторинг процессов в электролите химического никелирования по данным электрохимических измерений.

Опираясь на выявленные закономерности, можно следующим образом представить механизм действия добавок. При осаждении на целевой поверхности одновременно адсорбируются: H^+ , Ni^{2+} , $H_2PO_2^-$, OH^- . Введение в раствор добавки приводит к вытеснению с поверхности в первую очередь молекул воды, концентрация которых на поверхности катализатора при данном рН велика. В результате адсорбции добавки происходит модифицирование поверхности. При малых концентрациях добавок это может приводить к росту каталитической активности поверхности, т.к. добавки, поляризуя Р-Н связь в гипофосфит-ионе, способствуют ускорению лимитирующей реакции. Чем больше поляризующее действие добавки,

тем в более широкой области концентраций наблюдается ускорение поверхностной реакции (энергетический эффект). С увеличением концентрации добавки будут вытеснять H_2PO_2^- , и сокращать долю активной поверхности (блокировочный эффект).

Различия в действии изученных добавок на скорость осаждения покрытия обусловлены их поляризующими, адсорбционными и химическими свойствами. Если донорно-акцепторные свойства добавки малы, это проявляется, во-первых, в отсутствии эффекта ускорения поверхностной реакции, т.к. ее поляризующие свойства незначительны. Во-вторых, блокировочный эффект обнаруживается в области высоких концентраций, а величина максимального поверхностного заполнения невелика. Примером такой добавки служит мочевины. Адсорбционные свойства данной добавки низки ($\theta_{\text{max}} = 0.5$ при концентрации 10 моль/л). Ко всему прочему, мочевины не влияют на состав и каталитическую активность поверхности.

Следующий тип - добавки, обладающие хорошими донорно-акцепторными свойствами. К ним относятся все исследованные серосодержащие добавки. При определенных концентрациях, адсорбируясь на целевой поверхности, сера проявляет акцепторные свойства, что приводит к поляризации Р-Н связи в молекуле гипофосфита натрия и, как следствие, ускорению поверхностной реакции. Для микрочастиц в объеме электролита эффективная концентрация находится в области максимальных степеней заполнения поверхности, величина которых зависит от адсорбционных свойств добавки. При увеличении донорных свойств, например, за счет изменения природы гетероатома $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ или природы функциональных групп $-\text{S}-\text{S}- > -\text{S}- > -\text{SCH}- > -\text{NH}_2 > -\text{NCH}_3 > -\text{NH} > \text{C}=\text{O}$, возрастают адсорбционные свойства добавки, что проявляется в снижении скорости объемной реакции.

Следующую группу добавок составляют вещества с хорошей адсорбционной способностью, но не проявляющие поляризующего действия в реакции анодного окисления гипохлорит-иона (азотсодержащие добавки). Последний факт обусловлен, по-видимому, отсутствием выраженных акцепторных свойств у атома азота. Однако, азотсодержащие добавки могут влиять на соотношение конкурирующих реакций восстановления никеля и фосфора, что ведет к изменению состава покрытия и его каталитической активности. Например, введение в электролит химического никелирования таких добавок как гуанидин и 4-амино-1,3-диметилурацил, приводит к росту содержания фосфора. По-видимому, добавки за счет донорных свойств могут функционировать как лиганды. Образуя комплексы с ионами никеля они замедляют реакцию их восстановления, что приводит к увеличению скорости параллельной с никелем реакции осаждения фосфора и модифицированию поверхности электроноакцепторными атомами, что способствует увеличению каталитической активности поверхности и в ряде случаев (например, гуанидин) ускорению поверхностной реакции. Однако, если адсорбционные свойства добавки невелики ($\theta_{\text{max}} < 1$), рост ката-

литической активности поверхности за счет изменения состава покрытия может привести к увеличению скорости объемной реакции. Эффективность действия азотсодержащих добавок на объемную реакцию также как и для остальных, определяется их адсорбционными свойствами. Чем больше максимальная степень заполнения поверхности, тем меньше скорость объемной реакции.

Таким образом, полученные данные позволяют проводить системный подбор добавок для электролита химического никелирования, способствующих длительному эффективному ведению процесса: поддержанию на высоком постоянном уровне стабильности электролита и реакционной активности поверхности. Оптимальная концентрация соответствует минимальной скорости объемной реакции и максимальной поверхностной и может быть выбрана при сопоставлении этих величин, либо по данным электрохимических измерений в растворе гипофосфита натрия. Для получения покрытий с определенными функциональными, коррозионными, декоративными свойствами необходимо учитывать их влияние на состав покрытия. На основании проведенных исследований выбраны лучшие стабилизирующие добавки для электролита химического никелирования, позволяющие продлить срок службы электролита и проводить процесс без снижения скорости осаждения. Электролит с динатриевой солью 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты и 2,2'-диаминодитиодибензолом может работать не менее 50 часов с достаточно высокой скоростью.

Основные выводы

1. Проведено электрохимическое исследование влияния добавок на анодное окисление гипофосфит-иона. Добавки, адсорбируясь на поверхности электрода, не изменяют механизма окисления, а влияют лишь на скорость процесса. Обнаруженные эффекты каталитического и ингибирующего действия добавок зависят от их природы, концентрации, способа введения в электролит (во время формирования покрытия, в ходе исследуемой реакции). Каталитическое действие проявляется в смещении стационарного потенциала в отрицательную область и ускорении реакции, ингибирующее - в сдвиге стационарного потенциала в положительную сторону и замедлении реакции.

2. С помощью уравнений формальной теории ингибирования показано, что окисление гипофосфит-иона на Ni,P -электроде протекает на равномерно-неоднородной поверхности, а добавки в зависимости от природы и концентрации могут действовать по блокировочному или энергетическому механизму. Ингибирующее действие добавки определяется в основном блокировочным механизмом и зависит от ее адсорбционной способности, которая может быть оценена по величине максимальной степени заполнения поверхности, рассчитанной по данным электрохимических исследований с учетом концентрации, при которой она достигается. Росту адсорбционной способности способствуют донорные свойства гетероатома для ве-

ществ – гетероаналогов, наличие в структуре соединения циклических фрагментов, а также присутствие функциональных групп с хорошо выраженными донорными свойствами (тиокетонная $=S$ и сульфидная $-S-S-$). Введение заместителей в структуру добавки, в зависимости от их природы, может вызывать как увеличение, так и снижение адсорбционных свойств вещества, при этом по степени влияния на адсорбционную способность заместители можно расположить следующим образом: кето < метил < амино < тиогруппа.

3. Изучена связь каталитической активности поверхности сплава системы Ni-P в реакции анодного окисления гипофосфит-иона с природой добавки, составом покрытия. Показано существенное влияние поляризующих свойств гетероатома и функциональных групп, свойственное серосодержащим добавкам, и комплексобразующих свойств, присущее азотсодержащим, приводящее к модифицированию поверхности электроноакцепторными компонентами. Для серосодержащих добавок установлено, что чем более эффективным ингибитором они являются в области больших концентраций, тем сильнее их катализирующее действие при малых, обусловленное поляризующим воздействием на P-H связь в гипофосфит-ионе. Адсорбция азотсодержащих добавок, сопровождается комплексобразованием с ионами никеля, приводит к ускорению параллельной реакции осаждения фосфора и изменению состава покрытия. Увеличение содержания фосфора способствует росту каталитической активности поверхности.

4. Впервые проведены исследования влияния гетеро- и циклических аналогов тиомочевины и добавок с $-S-S-$ фрагментом на скорости объемной и поверхностной реакций в электролите химического никелирования. Ингибирующее действие на эти процессы проявляют все добавки в определенном интервале концентраций, эффективность которого зависит от природы гетероатома ($S > N > O$), и функциональных групп ($-S-S- > -S->-SCH_2- > -NH_2 > -NCH_3 > -NH > C=O$).

Обнаружены эффекты ускоряющего действия добавок на исследованные реакции, выраженные в разной степени в зависимости от их природы и концентрации. Скорость поверхностной реакции увеличивают все серосодержащие добавки и некоторые азотсодержащие (гуанидин, N-(4-метилхилазолин-2-ил)-гуанидин). Росту скорости объемной реакции способствуют только азотсодержащие добавки в области высоких концентраций ($C \geq 0.0001$ моль/л).

5. Установлено влияние добавок на состав покрытия. Азотсодержащие способствуют повышению содержания фосфора до 15%, серосодержащие, незначительно меняющие содержание основных компонентов в сплаве, способствуют включению серы. Выявлена взаимосвязь между составом сплава, скоростью поверхностной реакции и пористостью покрытия. Вне зависимости от природы добавки и ее концентрации скорость реакции растет с увеличением содержания фосфора до 10%, а затем уменьшается. Сера в небольших количествах (1-2%) катализирует или не влияет на поверхностную реакцию, а при дальнейшем увеличении ингибирует. Пористость

покрытия уменьшается с ростом содержания фосфора и снижения серы, в результате чего увеличивается коррозионная стойкость покрытия.

6. Сравнительный анализ скоростей процессов в электролите химического никелирования и анодного окисления гипофосфит-иона, симбатный характер их зависимости от состава покрытия указывают на существование прямых корреляций между ними, обусловленных замедленностью реакции окисления гипофосфита натрия в электролите химического никелирования и преимущественным влиянием добавок на эту реакцию, что позволяет проводить анализ процессов в электролите по данным электрохимических измерений.

7. Сформулированы модельные представления о процессе химического никелирования в присутствии органических добавок, объясняющие их действие изменением каталитической активности поверхности и количественные закономерности адсорбционными, поляризующими и химическими свойствами добавок. Адсорбционные свойства добавок определяют их ингибирующее действие как на объемную, так и поверхностную реакции и увеличиваются с ростом донорных свойств гетероатома или функциональных групп. Поляризующие свойства добавок определяют их каталитическое действие на поверхностную реакцию за счет ускорения лимитирующей реакции окисления гипофосфит-иона и зависят от наличия электроноакцепторных свойств. Химические свойства добавок могут влиять на соотношение конкурирующих реакций восстановления никеля и фосфора, что ведет к изменению состава покрытия и его каталитической активности (комплексообразующие свойства добавок), а также на pH приповерхностного слоя (основность добавки).

8. На основе развитых представлений о механизме действия добавок установлено, что целенаправленный подбор добавок позволяет регулировать скорости реакций в электролите химического осаждения никеля гипофосфитом натрия и получать покрытия определенного состава и свойств. Для предотвращения протекания объемной реакции добавка должна обладать хорошими адсорбционными свойствами ($\theta_{\max} \sim 1$). Для реализации высокопроизводительного процесса она должна поддерживать каталитическую активность целевой поверхности либо за счет поляризующих свойств (серосодержащие добавки), либо за счет комплексообразующих (азотсодержащие добавки).

Для получения покрытий с содержанием фосфора $> 10\%$ рекомендуются азотсодержащие добавки. По результатам химического никелирования и поляризационных измерений выбраны наилучшие стабилизаторы (динатриевая соль 4,4-дитиодибензолдисульфокислоты и 2,2-диаминодитиодибензол), рекомендованы концентрации для практического применения и обсуждены условия их использования.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. **Рябинина Е.И.** Использование гетероциклических аналогов тиомочевины и мочевины для стабилизации электролита химического никелирования / Е.И. Рябинина, Н.В. Соцкая, Х.С. Шихалиев, Т.А. Кравченко // Журнал прикладной химии. - 1999. - Т. 72, № 11. - С. 1822-1826.
2. **Соцкая Н.В.** Кинетика химического осаждения Ni-P сплава в присутствии некоторых органических добавок с -S-S- фрагментом / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябинина, Т.А. Кравченко, Х.С. Шихалиев // Защита металлов. - 2003. - Т. 39, № 3. - С. 281-285.
3. **Соцкая Н.В.** Роль органических добавок в электролите химического осаждения никеля / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябинина, Т.А. Кравченко, Х.С. Шихалиев // Защита металлов. - 2003. - Т. 39, № 3. - С. 276-280.
4. **Соцкая Н.В.** Каталитические свойства Ni-P покрытий, химически осажденных в присутствии фосфит-ионов / Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко, О.В. Слепцова, Л.Г. Гончарова, Е.И. Рябинина // Конденсированные среды и межфазные границы. - 1999. - Т. 1, № 3. - С. 224-229.
5. **Соцкая Н.В.** Химическое осаждение никеля гипофосфитом в присутствии серосодержащих органических микрокомпонентов / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябинина, Л.Г. Гончарова, Т.А. Кравченко // IV Региональная научно-практическая конференции «Проблемы химии и химтехнологии», Тамбов, 11-12 сентября 1996г.: Тез. докл. - Тамбов, 1996. - С. 8-9.
6. **Рябинина Е.И.** Роль производных пиримидина в процессе химического осаждения сплавов Ni-P/ Е.И. Рябинина, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко // Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 25-26 июня 1997г.: Тез. докл. - Саратов, 1997. - С. 51-53.
7. **Соцкая Н.В.** Новые стабилизирующие микродобавки для электролитов химического никелирования / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябинина, Т.А. Кравченко // Всероссийская научно-техническая конференция «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и в производстве печатных плат», Пенза, 27-28 мая 1997г.: Тез. докл. - Пенза, 1997. - С. 16-18.
8. **Соцкая Н.В.** Серосодержащие органические добавки для электролита химического никелирования / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябинина, Х.С. Шихалиев, Д.С. Сирота // Труды VI Региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии», Воронеж, 22-24 сентября 1998 г.: Тез. докл. - Воронеж, 1998. - Т.2. - С.179-182.
9. **Соцкая Н.В.** Коррозионная стойкость химически осажденных никель-фосфорных покрытий / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябинина, Х.С. Шихалиев, Т.А. Кравченко // Всероссийская конференция «Проблемы коррозии и защиты металлов», Тамбов, 15-17 сентября 1999 г.: Тез. докл. - Тамбов, 1999. - Т. 4, № 2. - С.149-150.
10. **Соцкая Н.В.** Органические стабилизирующие добавки для электролита химического никелирования / Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко, Е.И. Рябинина, М.Ю. Хазель // Всероссийская научно-техническая конференция

«Прогрессивные технологии и вопросы экологии в гальванотехнике и в производстве печатных плат», Пенза, 30-31 мая 2000 г.: Тез. докл. – Пенза, 2000. – С. 29-32.

11. **Соцкая Н.В.** Роль органических микрокомпонентов в управлении процессом химического осаждения Ni-P сплава / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябина, Т.А. Кравченко, М.Ю. Хазель // Международная конференция «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности», Москва, 4-8 июня 2001 г.: Тез. докл. – Москва, 2001. – С. 110.

12. **Соцкая Н.В.** Высокопроизводительные электролиты для химического нанесения никелевых покрытий / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябина, М.Ю. Хазель // Всероссийская научно-техническая конференция «Прогрессивные технологии и вопросы экологии в гальванотехнике и в производстве печатных плат», Пенза, 21-22 мая 2002 г.: Тез. докл. – Пенза, 2002. – С. 20-22.

13. **Соцкая Н.В.** Кинетика анодного окисления гипофосфита в присутствии органических добавок / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябина, О.В. Бочарова // I Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН - 2002», Воронеж, 11-15 ноября 2002 г.: Тез. докл. – Воронеж, 2002. – С. 134-135.

14. **Соцкая Н.В.** Физико-химические аспекты стабильности электролитов химического осаждения никеля гипоосфитом / Н.В. Соцкая, М.Ю. Хазель, Е.И. Рябина, Т.А. Кравченко // Всероссийская научно-практическая конференция и вставка «Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке», Москва, 22-25 апреля 2003г.: Тез. докл. – Москва, 2003. – С.122-123.

15. **Соцкая Н.В.** Решение вопросов оптимизации и регенерации электролита химического никелирования / Н.В. Соцкая, Е.И. Рябина, М.Ю. Хазель // Всероссийская научно-практическая конференция «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении», Пенза, 20-21 мая 2003г.: Тез. докл. – Пенза, 2003. – С. 11-12.

16. **Рябина Е.И.** Влияние органических добавок на каталитическую активность никель-фосфорных покрытий / Е.И. Рябина, О.В. Бочарова, Д.О. Федянин // IV Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 23-25 июня 2003г.: Тез. докл.- Саратов, 2003. – С.242.

17. **Рябина Е.И.** Состав и физико-химические свойства Ni-P покрытий, химически осажденных в присутствии органических добавок / Е.И. Рябина, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко, О.В. Бочарова, И.В. Аристов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сентября 2003г.: Тез. докл. – Казань, Т. 2. 2003. – С. 221.

2003-A
16806

16806