

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»
Кафедра общей химии и химической технологии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
**Исследование механизма и совершенствование технологии химического
никелирования алюминиевых сплавов**

УДК 66.087.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	О.И. Налесник	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	З.В. Криницына	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	О.Б. Назаренко	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав.кафедры	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
общей химии и химической технологии	В.В. Тихонов	Д.Т.Н.		

Томск – 2016

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные задачи инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»
Кафедра общей химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой

(подпись) _____ (дата) В.В. Тихонов
(ФИО)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна

Тема работы:

Исследование механизма и совершенствование технологии химического никелирования алюминиевых сплавов	
Утверждена приказом директора ИФВТ Яковлева А.Н.	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Процесс химического никелирования, материал подложки – алюминий
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Обзор литературы по исследуемой теме. 2. Влияние корректировок на скорость осаждения никеля и срок службы электролита. 3. Влияние смещения потенциала основы на процесс химического никелирования. 4. Электрохимическое изучение стадий химического никелирования. 5. Химический состав и структура никелевого покрытия.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
1. Обзор литературы 2. Объект и методы исследования 3. Результаты проведенного исследования	Налесник Олег Иванович
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Криницына Зоя Васильевна
5 Социальная ответственность	Назаренко Ольга Брониславовна
Раздел на иностранном языке	Сыскина Анна Александровна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Раздел 3	Результаты проведенного исследования (Results of the Study)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	О.И. Налесник	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 114 страниц текста, 30 рисунков, 28 таблицы, 30 литературных источника.

Ключевые слова: химическое никелирование, алюминиевая поверхность, потенциодинамический метод, поляризационные кривые, смещение потенциала, скорость осаждения никеля, ток обмена, катодная и анодная стадии процесса.

Целью данной работы является изучение механизма процесса химического никелирования, а так же способов его усовершенствования.

Объектом исследования является процесс химического никелирования.

В процессе работы изучался механизм химического никелирования и способы усовершенствования технологии нанесения никелевого покрытия на алюминиевые сплавы. Также были рассмотрены вопросы ресурсоэффективности и безопасности процесса.

Проведен обзор существующей литературы по теме исследования. Рассмотрены физико-химические основы процесса химического никелирования. Приведены характеристики осажденного никелевого покрытия. Составлена методика для подготовки алюминиевой поверхности и проведения экспериментов по изучению процесса химического никелирования. В результате исследования установлены возможности модернизации процесса химического никелирования, путем соосаждения химического и электрохимического никеля при смещении потенциала поверхности в катодную область. Установлен ток обмена анодной и катодной стадий химического никелирования. Проведена оценка экономической эффективности метода и проанализировано воздействие разработанных аспектов инновационной инженерной деятельности с точки зрения социальной ответственности на человека и окружающую среду.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: установка для снятия поляризационных

кривых и получения никелевого покрытия состоит из потенциостат П-4858, термостат ИТ 2/85, цифровой прибор Щ-4313.

Степень внедрения: результаты данной выпускной квалификационной работы могут быть использованы в промышленности для получения толстослойных никелевых покрытий на алюминиевых деталях.

Область применения: предприятия по производству корпусов для микроэлектроники.

Экономическая эффективность/значимость работы: метод наложения электрохимического потенциала на покрываемую поверхность в процессе химического никелирования является эффективным ввиду крайне низких энергозатрат. Также стоит отметить простоту требуемого оборудования и оформления технологического процесса, что повышает надежность и снижает стоимость внедрения технологии. Данная разработка отвечает современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Оглавление

Введение.....	10
1 Обзор литературы	12
1.1 Характеристики алюминиевого сплава Д16Т.....	12
1.2 Физико-химические основы процесса химического никелирования.....	14
1.2.1 Влияние природы покрываемого металла	15
1.2.2 Влияние различных факторов на скорость восстановления никеля....	16
1.3 Физические и химические свойства никелевого покрытия	20
1.4 Области применения никелевого покрытия	22
1.5 Промышленное использование процесса химического никелирования ...	23
2 Объект и методы исследования	25
2.1 Приготовление технологических растворов.....	25
2.2 Ход подготовительных операций	28
2.3 Изучение скорости химического никелирования.....	29
2.4 Продление срока использования электролита химического никелирования	31
2.5 Исследование влияния роли цинкового подслоя на химическое никелирование алюминиевой поверхности	31
2.6 Изучение влияния контактного потенциала на активацию химического никелирования.....	33
2.7 Методика получения катодных и анодных поляризационных кривых	33
2.8 Совмещение химического и электрохимического никелирования	35
3 Результаты проведенного исследования	37
3.1 Влияние корректировок на скорость осаждения никеля и срок службы электролита.....	37
3.2 Влияние смещения потенциала основы на процесс химического никелирования.....	41
3.2.1 Выявление роли цинкового подслоя на химическое никелирование алюминиевых деталей.....	41

3.2.2 Влияние контактного потенциала на активацию затухающего процесса осаждения	43
3.3 Электрохимическое изучение стадий химического никелирования	44
3.4 Изменения химического состава и структуры никелевого покрытия	50
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	57
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	58
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	58
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений	59
4.1.3 Технология QuaD	60
4.1.4 SWOT-анализ	61
4.2 Планирование научно-исследовательских работ	64
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	64
4.2.2 Разработка графика проведения научного исследования	67
4.2.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	70
4.2.3.1 Расчет материальных затрат НТИ	70
4.2.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ	71
4.2.3.3 Затраты на электроэнергию	73
4.2.3.4 Основная заработная плата исполнителей темы	73
4.2.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды	75
4.2.3.6 Бюджет затрат научно-исследовательского проекта	75
4.3 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	77
5 Социальная ответственность	80
5.1 Производственная безопасность	80
5.1.1 Идентификация вредных и опасных факторов	80
5.1.2 Анализ вредных факторов	81
5.1.2.1 Микроклимат помещений	81
5.1.2.2 Освещение помещения	82

5.1.2.3 Вредные вещества.....	85
5.1.3 Анализ опасных факторов.....	88
5.1.3.1 Термическое травмирование	88
5.1.3.2 Электрический ток.....	89
5.1.3.3 Механическое травмирование.....	89
5.2 Охрана окружающей среды	90
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	91
5.4 Правовые вопросы обеспечения безопасности	92
Выводы	94
Список публикаций.....	96
Список использованных источников	97
Приложение А	100

Введение

Сплавы на основе алюминия имеют самое широкое применение в современном самолето-, ракето- и приборостроении. Они выгодно отличаются от сталей и медных сплавов многими положительными эксплуатационными свойствами (небольшая плотность, высокая тепло- и электропроводность, пластичность и др.) [1]. Наиболее распространенным среди деформируемых дюралюминиевых сплавов является сплав Д16Т [2].

В настоящее время проблема повышения прочности и коррозионной стойкости, улучшения защитно-декоративных свойств материалов остается актуальной. Одним из способов решения этой проблемы является нанесение на поверхность материалов металлических покрытий [3].

Интерес к химически осажденным никелевым покрытиям по сравнению с электролитическими никелевыми покрытиями обусловлен особыми физико-химическими характеристиками осадков, широко используемыми для модифицирования свойств поверхности [1].

Процесс химического никелирования основан на восстановлении ионов никеля гипофосфитом в водных растворах. Механизм реакций, протекающих при химическом никелировании, весьма сложен и до сих пор изучается и уточняется.

Целью данной работы является изучение механизма процесса химического никелирования, а так же способов его усовершенствования.

В ходе изучения процесса химического никелирования был предложен способ увеличения скорости осаждения покрытий.

Объект исследования – химическое никелирование в сульфатном электролите.

Предмет исследования – механизм процесса химического никелирования и способы его усовершенствования.

Результаты данной работы представлялись на конференциях различного уровня, а так же на Региональном смотре-конкурсе инновационных проектов студентов, аспирантов и молодых ученых, заявленных в Программу УМНИК.

1 Обзор литературы

1.1 Характеристики алюминиевого сплава Д16Т

Алюминий – второй (после железа) по распространённости в современной технике металл. Температура плавления алюминия – 660 °С, температура кипения – около 2500 °С. Наиболее важными свойствами алюминия, определяющими его широкое применение, являются малая плотность ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), высокие электропроводность (57 % электропроводности меди), теплопроводность и теплоёмкость. Алюминий очень быстро окисляется на воздухе, покрываясь тонкой плёнкой окиси, которая не пропускает кислород в толщу металла. Следовательно, алюминий, несмотря на быстрое окисление, при нормальных условиях отличается высокой коррозионной стойкостью. Его кристаллическая решётка – гранецентрированный куб с параметром решетки $a = 0,404 \text{ нм}$. Никаких аллотропических превращений у алюминия не обнаружено [4].

Однако, чистый алюминий трудно обрабатывается резанием, а также характеризуется относительно высокой (1,8 %) литейной усадкой. Для устранения этих отрицательных свойств в алюминий вводят различные добавки, благодаря чему к текущему моменту в технике используется несколько сот различных алюминиевых сплавов, в частности дюралюминиевые сплавы [4].

В настоящее время применяют несколько марок дюралюминия (дюралюминий условно обозначается буквой Д с последующей цифрой, указывающей номер сплава), имеющих различный химический состав, механические и технологические свойства [2].

Основой сплавов типа дюралюминий является тройная система Al–Cu–Mg. Небольшие добавки марганца вводят в основном для повышения коррозионной стойкости сплавов, а также для нейтрализации вредного влияния железа. Марганец, как и в других алюминиевых сплавах, способствует некоторому упрочнению дюралюминия. Существуют три основных группы

дюралюминиев: низколегированные (Д18, В65), среднелегированные (Д1, Д16) и высоколегированные (ВД17, Д19, Д21) [2].

В данной работе применяется дюралюминий марки Д16Т (дюралюминий закаленный и естественно состаренный). Состав сплава Д16Т представлен в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Состав дюралюминия марки Д16Т

<i>Основные компоненты</i>	
элемент	содержание, %
Cu	3,8 – 4,9
Mg	1,2 – 1,8
Mn	0,3 – 0,9
Al	90,9 – 93,2
<i>Примеси</i>	
Fe	0,5
Si	0,5
Ni	0,1
Zn	0,3
Прочие примеси	0,1

Таблица 2 – Физические и механические свойства дюралюминия марки Д16Т [4]

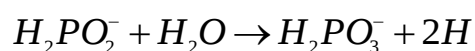
Плотность, г/см ³		2,8
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$, в диапазонах температур	20÷100 °С	22
	20÷200 °С	23,4
	20÷300 °С	24,8
Коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·°С)		0,28
Электропроводность, % от электропроводности меди		30
Модуль нормальной упругости, кг/мм ²		7200
Модуль сдвига, кг/мм ²		2700
Предел прочности при растяжении, кг/мм ²		47
Предел текучести, кг·мм ²		33
Предел усталости при $5 \cdot 10^7$ циклов, кг/мм ²		11,5
Относительное удлинение, %		17
Относительное сужение, %		30
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²		105

По удельной прочности и удельному пределу текучести высокопрочный алюминиевый сплав Д16Т значительно превосходит чугун, низкоуглеродистую и низколегированную сталь, чистый титан и уступает лишь высоколегированным сталям повышенной прочности и сплавам титана [5].

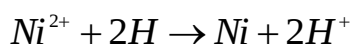
1.2 Физико-химические основы процесса химического никелирования

Никелевые покрытия, по сравнению с другими металлами, осаждаемыми химическим путем, получили наибольшее распространение в промышленности. Процесс химического никелирования основан на восстановлении ионов никеля гипофосфитом в водных растворах. Механизм реакций, протекающих при химическом никелировании, весьма сложен и пока еще недостаточно изучен. Реакция восстановления никеля имеет ступенчатый характер.

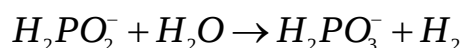
Исходя из того, что при растворении гипофосфита натрия в воде происходит образование атомарного водорода [6], можно записать:



Далее водород, абсорбируется на поверхности деталей и вступает в реакцию с подводимыми вследствие диффузии ионами никеля, в результате чего выделяется металлический никель. Эта реакция является катодной:

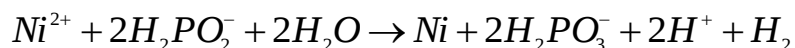


Одновременно 50 % гипофосфит-ионов окисляется в результате гидролиза с выделением молекулярного водорода:

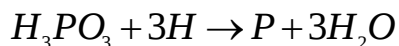


Газовыделение водорода является косвенным показателем хода процесса.

Поэтому суммарная реакция химического никелирования представляется следующим уравнением [6]:



Кроме того, атомарный водород восстанавливает фосфор, который включается в состав покрытия[7]:



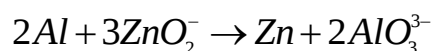
Такое представление о механизме процесса объясняет необходимость применения повышенной температуры и присутствия катализирующей поверхности для протекания процесса.

1.2.1 Влияние природы покрываемого металла

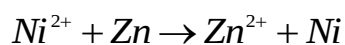
Процесс самопроизвольного восстановления никелевых солей гипофосфитом протекает только на некоторых металлах, например: никель кобальт, палладий и железо [7].

Протекание самопроизвольного химического никелирования на алюминии и его сплавах невозможно из-за наличия на поверхности металла оксидной пленки.

Однако достичь самопроизвольного течения реакции осаждения никеля возможно путем создания на поверхности алюминия отрицательного потенциала. На поверхность металла химическим способом наносится в качестве подслоя цинковая пленка взамен естественной оксидной. Сущность процесса заключается в том, что при погружении алюминия или его сплавов в цинкаты раствор происходит растворение оксидов алюминия на поверхности обрабатываемых деталей и осаждение цинка на обнажившуюся поверхность [8]:



В кислом никельсодержащем растворе на поверхности алюминиевой подложки происходит контактное осаждение никеля:



Как только никелевый подслоя закрывает всю поверхность, эта реакция прекращается, а на образовавшемся никелевом подслое, обладающим

каталитическим действием, развивается химическое осаждение никеля гипофосфитом.

1.2.2 Влияние различных факторов на скорость восстановления никеля

Основными параметрами, влияющими на химическое осаждение никеля из раствора электролита, являются: температура раствора, время никелирования, состав и pH электролита.

Влияние температуры. Одним из основных факторов, определяющих скорость процесса, является температура. Известно, что при низких температурах процесс химического никелирования практически не идет.

На рисунке 1 [6] приведены данные, характеризующие влияние температуры на скорость процесса.

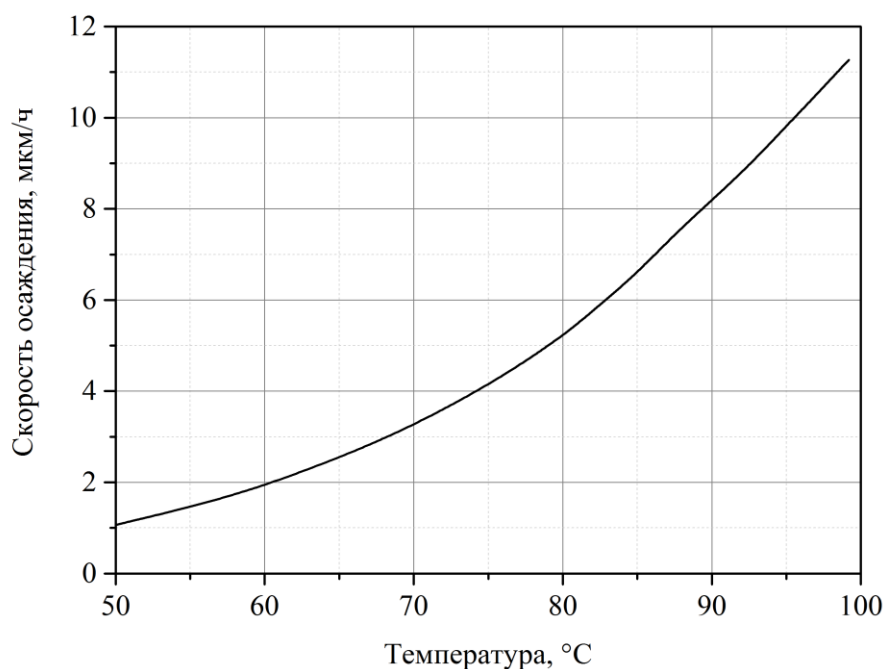


Рисунок 1 – Влияние температуры на скорость образования никелевых покрытий

Из данного графика видно, что восстановление никеля становится заметным при 40 – 50 °С. При дальнейшем повышении температуры скорость процесса возрастает [7].

Соответственно, при поведении процесса химического никелирования алюминия необходимо использовать приборы для нагрева и поддержания температуры электролита иначе скорость осаждения никеля будет падать.

Влияние pH раствора. Значительное влияние на процесс восстановления оказывает pH электролита. В ходе процесса восстановления никеля гипофосфитом натрия, происходит самопроизвольное подкисление раствора [7].

В различных работах [1, 3, 6, 7, 9] отмечают, что в кислых растворах получают более качественные никелевые покрытия, чем в щелочных. На рисунке 2 [6] представлена зависимость скорости осаждения никеля от pH раствора электролита.

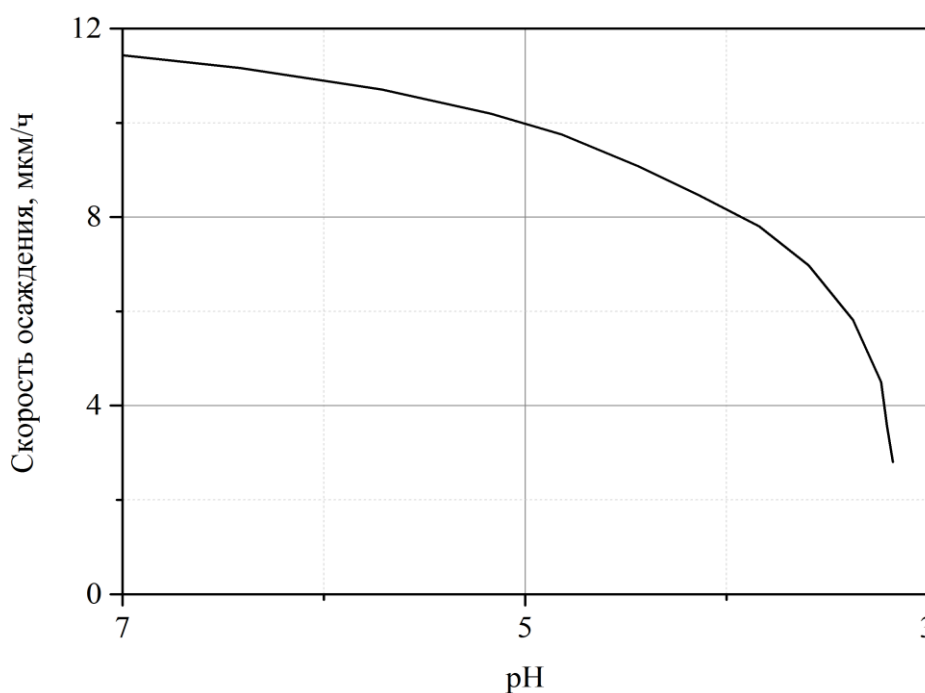


Рисунок 2 – Влияние pH раствора на скорость образования никелевых покрытий

Из данных на рисунке видно, что при увеличении кислотности скорость процесса заметно снижается, а при достижении значения $pH = 3$, восстановление никеля практически прекращается. При $pH = 6,0 - 6,5$ скорость восстановления никеля увеличивается. Однако поддержание pH электролита на этом уровне затруднено тем, что в ходе химического никелирования образуются малорастворимые никелевые соединения.

Для получения качественных покрытий pH кислых электролитов необходимо поддерживать в пределах $5,0 - 5,5$. При этом процесс химического никелирования будет протекать самопроизвольно с достаточно большой скоростью восстановления никеля [7].

Влияние основных компонентов. В процессе химического никелирования происходит восстановления металлического никеля и окисление гипофосфит иона в фосфат. При этом соотношение основных компонентов будет влиять на скорость процесса.

Концентрация солей никеля в растворах электролитов практически не влияет на скорость осаждения (таблица 3) [7].

Таблица 3 – Зависимость скорости процесса от концентрации никелевой соли в растворе.

Концентрация соли никеля, г/л	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Скорость образования покрытия, мкм/ч	12,3	13,3	13,6	14,5	14,5	14,6	14,5	14,7	14,8	14,5	13,8	13,9

Содержание же гипофосфита натрия в растворе существенно влияет на скорость осаждения покрытий. На рисунке 3 приведена зависимость скорости осаждения никеля от концентрации гипофосфита натрия в растворе [6].

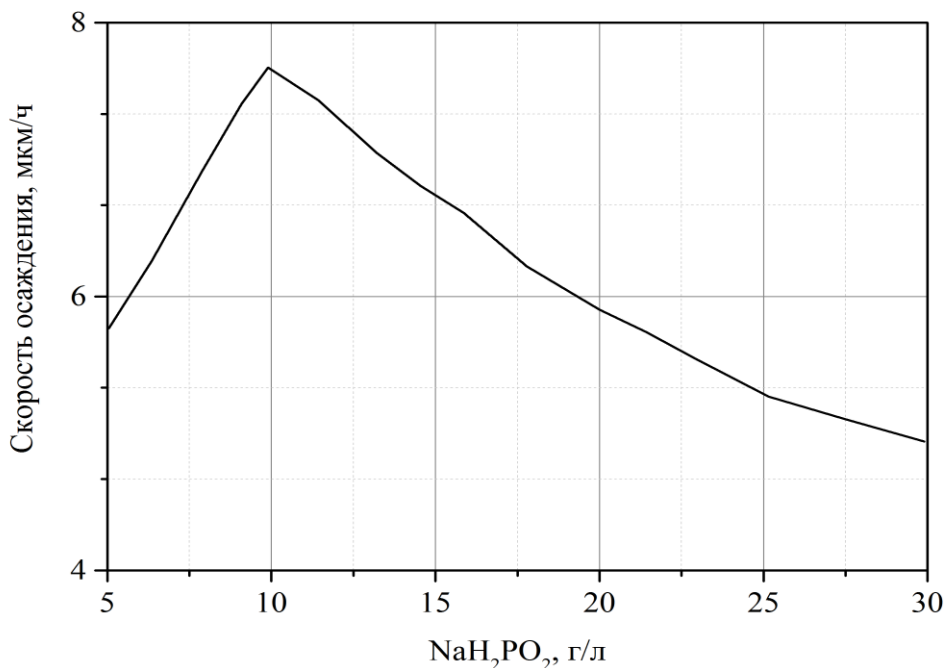


Рисунок 3 – Влияние концентрации гипофосфита натрия на скорость образования никелевых покрытий

При увеличении концентрации гипофосфита до 10 г/л происходит рост скорости осаждения никеля. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации, скорость осаждения снижается. Исходя из данных графика, оптимальным содержанием гипофосфита натрия в растворе является 10 г/л, при этом происходит его полезное использование.

В ходе осаждения никеля состав электролита непрерывно меняется: расходуются никель и гипофосфит, понижается кислотность. В результате изменения состава раствора снижается скорость осаждения покрытия.

Для поддержания постоянной скорости осаждения необходимо постоянно вводить в раствор основные компоненты. Согласно литературным источникам существует два мнения по корректировке электролитов. В первом предлагают вводить в раствор соль никеля и гипофосфит натрия. Во втором – только гипофосфит.

Поскольку в литературных источниках не описывается, что более выгодно с точки зрения ресурсоэффективных методов ведения процесса, были проведены исследования по способам корректировок электролитов.

1.3 Физические и химические свойства никелевого покрытия

Никелевые покрытия, получаемые путем химического восстановления солей никеля гипофосфитом натрия, содержат в своем составе никель и фосфор. По внешнему виду они мало отличаются от покрытий, получаемых электрохимическим способом, но по своим физико-механическим свойствам химически осажденный никель отличается от гальванического никеля [6].

Таблица 4 – Физико-механические свойства химического и гальванического никелевого покрытий.

Характеристики	Химический никель	Гальванический никель
Структура	аморфная	кристаллическая
Температура плавления, °С	890	1450
Удельное электрическое сопротивление, Ом/см	свыше $60 \cdot 10^{-6}$	свыше $8,5 \cdot 10^{-6}$
Плотность, г/см ³	7,9	7,7
Твердость по Виккерсу после осаждения, кГ/мм ²	500 – 550	150 – 250
Твердость по Виккерсу после термической обработки, кГ/мм ²	1000 – 1025	–
Прочность сцепления, кГ/мм ²	35 – 50	35 – 45
Скорость осаждения, мкм/ч	15	–

После термической обработки аморфная структура химических осадков становится кристаллической.

Пористость химического никеля ниже гальванического при одинаковой толщине покрытия. При использовании различных электролитов в процессе химического никелирования пористость получаемых покрытий будет разной.

Считается, что в кислых растворах она ниже, чем у осадков, полученных в щелочных растворах.

Содержание фосфора при химическом никелировании в кислых и щелочных электролитах, также будет разной. Покрытия, полученные в кислом растворе, содержат от 6 до 10 % фосфора. В щелочных электролитах его содержание ниже, от 3 до 7 % [7].

Достоинства [1]:

1. Довольно высокая твердость.
2. В полированном виде никелевое покрытие обладает высокой отражательной способностью.
3. Высокие декоративные характеристики поверхности как блестящей, так и матовой, «полуматовой», сатинированной и т.д. Возможность нанесения в качестве декоративного финишного покрытия.
4. Очень высокие антидиффузионные (барьерные) свойства, в связи, с чем никель широко используется как барьерный слой, препятствующий диффузии металлов (главным образом из основы в финишное, например золотое, покрытие).
5. Сравнительно высокая собственная коррозионная стойкость в обычных средах, при повышенной влажности, в растворах щелочей и органических кислот.
6. Легко поддается лужению обычными припоями; в припое почти не растворяется, обеспечивает высокую прочность пайки, причем шов может быть вакуумно-плотным. Выдерживает точечную сварку.
7. Существуют электролиты, покрытия из которых при достаточной толщине сглаживают (выравнивают) поверхность в результате постепенного зарастивания царапин и тому подобных микродефектов.
8. Легко получается в виде очень толстых малонапряженных слоев, в связи, с чем применяется в гальванопластике.
9. Может способствовать защите радио-электрических схем, находящихся внутри корпуса от поражения электромагнитным импульсом.

Недостатки [1]:

1. После нанесения покрытия на сталь могут ухудшиться механические свойства основы (особенно в случае блестящих покрытий), в частности из-за проникновения водорода.
2. Покрытия плохо выдерживают клепку и развальцовку.
3. Никель не стоек в атмосфере аммиака, серосодержащих соединений, хлора (особенно влажного). Покрытие защищает сталь от коррозии только механически: в порах покрытия сталь корродирует.
4. Не всегда удается обеспечить хорошее сцепление никелевого слоя с основой (покрытие легко отслаивается).
5. Обладает низкой пластичностью, поэтому он не рекомендуется для создания гибких конструкций

1.4 Области применения никелевого покрытия

Процесс химического никелирования вследствие своих отличительных особенностей – возможности нанесения равномерного покрытия на глубоко профилированные изделия и некоторых ценных свойств осадков никеля, получаемых в этих условиях – находит широкое распространение в различных отраслях промышленности [11].

- а) функциональных, защитных и декоративных покрытий как в машиностроении, так и в электронике, приборостроении и в бытовой технике;
- б) для гальванопластического изготовления форм, копий и конструктивных элементов и т.д.;
- в) в химической промышленности – в качестве толстых покрытий для деталей, работающих в щелочных и некоторых других средах;
- г) в качестве барьерных слоев, препятствующих взаимной диффузии компонентов основы и вышележащего покрытия;
- д) как износостойкое покрытие.

1.5 Промышленное использование процесса химического никелирования

В промышленной практике находят применение различные методы ведения процесса с использованием как различных по составу растворов электролитов, так и различных режимов работы.

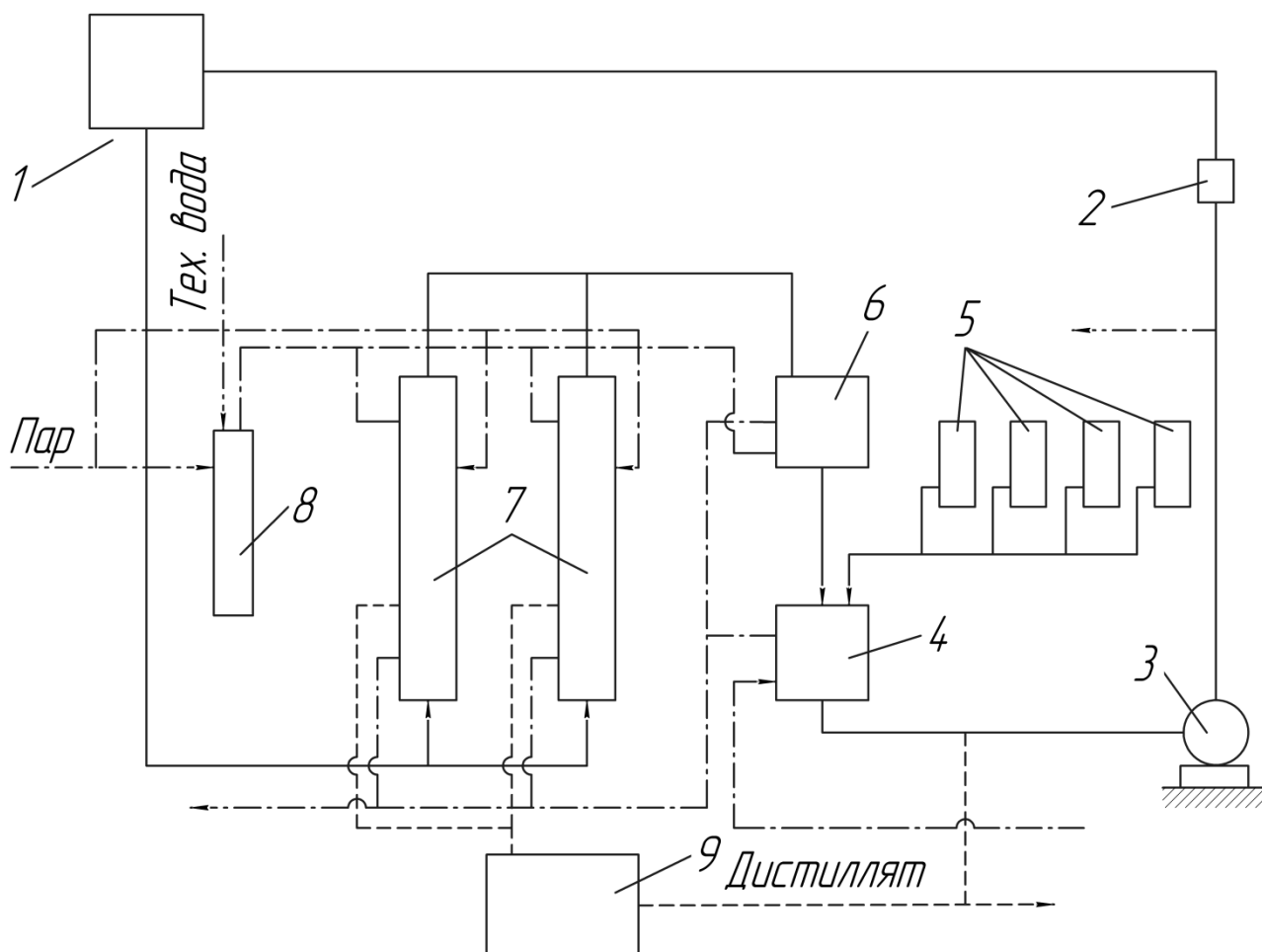


Рисунок 4 – Схема установки непрерывного ведения процесса химического никелирования

- 1 – напорный бак, 2 – фильтр, 3 – насос,
4 – бак для приготовления корректирующего раствора хим. никелирования,
5 – бачки с корректировочными растворами, 6 – ванна-реактор,
7 – трубчатые нагреватели, 8 – подогреватели воды, необходимой для
нагревателя 7 и рубашки ванны-реактора,
9 – емкость для сбора конденсата

Разнообразие методов работы является естественным из-за использования процесса химического никелирования с середины 20-ых годов XX века. Различия в технологии ведения процесса вызваны разными требованиями, предъявляемыми к покрытию, масштабами производства, габаритами покрываемых изделий и технологическим оформлением процесса.

На предприятиях по производству крупногабаритных изделий в основном применяют схемы непрерывного химического никелирования. На рисунке 4 [6] приведена одна из возможных схем установок с непрерывным ведением процесса осаждения никеля.

Установка состоит из бака 4 для приготовления и корректирования раствора химического никелирования, насос 3 для перекачивания приготовленного и отфильтрованного через фильтр 2 раствора в напорный бак 1, нагревателей 7 для подогрева раствора, ванны 6 емкостью 100 л, где производится никелирование, и бачков с корректировочными растворами 5. Отработанный раствор непрерывно стекает в бак 4 для приготовления и корректирования раствора. После накопления определенной порции раствора производится его корректирование добавлением концентрированных растворов из бачков 5. Установка имеет пульт управления и работает по автоматическому циклу.

2 Объект и методы исследования

2.1 Приготовление технологических растворов

1) Обезжиривание

Получение качественного никелевого покрытия зависит от различных факторов и, конечно же, от качества подготовки покрываемого материала. Чтобы очистить поверхность алюминиевой детали необходимо приготовить щелочной раствор состоящий из следующих компонентов [6]:

Натрий углекислый (Na_2CO_3)	20 – 30 г/л
Натрий фосфорнокислый (Na_2HPO_4)	30 – 40 г/л
Вспомогательное вещество ОП-10	3 – 5 г/л

Для приготовления раствора обезжиривания поверхности необходимо каждый компонент растворить отдельно: соли натрия – при температуре 65 °С, а ОП-10 – при 100 °С в 300 мл дистиллированной воды. Далее, слить все компоненты вместе и довести объем раствора до литра. Раствор обезжиривания используется однократно.

2) Травление и полирование поверхности

В подготовке поверхности к покрытию основным этапом является снятие оксидной пленки с алюминиевой поверхности. В ряде случаев одноразового травления недостаточно. Для гарантии операцию выполняют в трех травителях.

Щелочное травление.

Травление необходимо начинать с щелочного растравливания поверхности. Чтобы приготовить раствор щелочного травления можно использовать едкий калий (KOH) или едкий натр (NaOH) в концентрации 50 – 150 г/л. Раствор готовится путем растворения необходимой массы вещества в литре холодной дистиллированной воды.

Полирование поверхности.

После операции щелочного травления необходимо выровнять поверхность алюминиевой детали перед основным травлением. Для этого необходимо приготовить раствор полирования поверхности, состоящей из азотной кислоты (HNO_3) и плавиковой (фтористоводородной) кислоты (HF) в соотношении 3:1.

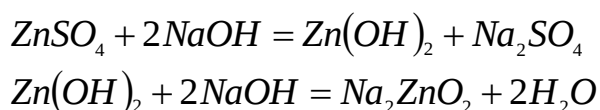
Кислотное травление.

Последней операцией перед нанесением контактной цинковой пленки является травление алюминиевой детали. Для приготовления раствора кислотного травления необходимо смешать концентрированную азотную кислоту и дистиллированную воду в соотношении 1:1.

3) Цинкатная обработка

Перед процессом никелирования необходимо нанести контактную цинковую пленку, которая позволит закрепиться никелевому покрытию на поверхности алюминиевой детали. Для этого необходимо использовать цинк сернокислый (ZnSO_4) 40 г/л и едкий натр 120 г/л. Приготовление начинаем с того, что половину щелочи растворяем в отдельной емкости, а вторую половину смешиваем в сухом виде с солью цинка и растворяем в холодной дистиллированной воде. После постепенно добавляем раствор щелочи ко второму раствору. Когда соль цинка полностью растворится объем доводим до литра.

В процессе приготовления происходят следующие химические реакции:



В результате образуется цинкат натрия, который и взаимодействует с алюминиевой поверхностью с образованием цинковой пленки.

4) Химическое никелирование

Экспериментальные исследования проводили с растворами электролитов химического никелирования, приведенными в таблице 5.

Таблица 5 – Составы электролитов химического никелирования

Компоненты и условия осаждения	Состав электролита, г/л		
	1	2	3
Никель хлористый		25	
Натрий гипофосфит	20	20	30
Натрий лимоннокислый		40	
Аммоний хлористый		35	
Аммиак, 25 %		100 мл	
Сернокислый никель	20		40
Тиомочевина	3 мл		
Ацетат аммония			12
Аммоний сернокислый			30
Тетраборат натрия			5
Уксусная кислота	13–14		
Едкий натр	4–5		
рН	4–5	8–9	6–6,5
Температура, °С	75–80	80–90	70–75
Скорость осаждения, мкм/ч	11–15	10–15	10–15

На весах взвешивали расчетное количество компонентов, входящих в состав электролита, из расчета на 1л раствора. Каждый компонент растворяли отдельно друг от друга при постоянном перемешивании. Все компоненты необходимые для раствора вливали по очереди в емкость объемом один литр, последним добавляли гипофосфит натрия. После чего доводили объем электролита дистиллированной водой до 1л. Раствор отфильтровывали и проверяли рН. При необходимости проводилась коррекция рН электролитов до необходимого уровня при помощи серной кислоты и гидроокиси натрия в случае кислого электролита (1 и 3), щелочной электролит корректировали лимонной кислотой и аммиаком. Для определения значения рН использовали рН-метр 150М.

2.2 Ход подготовительных операций

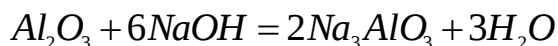
Каждая деталь проходила предварительную обработку, которая включала в себя следующие этапы.

1. *Троекратное обезжиривание* в растворе четыреххлористого углерода (CCl_4) при температуре 65 – 75 °С в течении 3 – 5 мин. После деталь высушивали на кальке в вытяжном шкафу.

2. *Химическое обезжиривание* в растворе обезжировки в течении 3 – 5 мин. при температуре 65 °С. Деталь погружали в раствор, температуру фиксировали спиртовым термометром. При достижении 65 °С раствор становился мутным с молочным оттенком, после чего начинали отсчет времени выдержки. В процессе обработки деталь периодически покачивали в растворе. По окончании, детали промывали в горячей дистиллированной воде. Качество промывки проверяли индикатором фенолфталеином. Для этого часть промывной воды отбирали в отдельную емкость и проверяли индикатором. При отсутствии окрашивания воды в малиновый цвет, промывку прекращали.

3. *Щелочное травление*. Приготовленный раствор щелочного травления доводили до температуры 60 – 80 °С. После чего в него погружали деталь на 20 с. После деталь промывали в горячей дистиллированной воде. Качество промывки проверяли индикатором (фенолфталеином).

При травлении происходит следующий химический процесс:



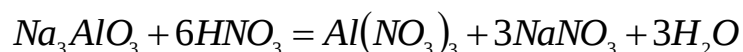
Получается ортоалюминат натрия, который разрушается при дальнейшем кислотном травлении.

4. *Кислотное травление, полирование*. В приготовленный раствор из смеси кислот, температурой 20 – 25 °С, погружали деталь и травили в течении 60 с, с периодическими покачиваниями. После деталь промывали в холодной дистиллированной воде. Качество промывки проверяли индикатором метил оранжевым. Для этого часть промывной воды отбирали в отдельную емкость и

проверяли индикатором. При отсутствии окрашивания воды в красный цвет, промывку прекращали.

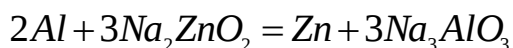
5. *Кислотное травление в растворе азотной кислоты.* Деталь погружали в раствор для травления с температурой 20 – 25 °С на 15 с, после чего промывали в холодной дистиллированной воде. Качество промывки проверяли индикатором метилоранжевым.

После двух этапов травление разрушается ортоалюминат натрия



6. *Двойная цинкатная обработка с промежуточным протравливанием.* После операции травления на деталь наносили контактную цинковую пленку, погружением детали в раствор цинкатной обработки на 60 с. После чего промывали деталь в горячей дистиллированной воде. Качество промывки проверяли индикатором фенолфталеином. Затем травили пленку в растворе азотной кислоты в течении 5 с. Промывали в холодной воде, проводили проверку индикатором метилоранжевым и снова наносили слой цинкатной пленки погружением детали в раствор на 15 с. Такая обработка позволяет проникать цинку во все углубления и надежно закрепится на поверхности алюминиевой детали.

Происходит взаимодействие между алюминием и цинкатом натрия. На алюминии образуется цинковая пленка взамен естественной оксидной.



После подготовки поверхности можно проводить процесс химического никелирования.

2.3 Изучение скорости химического никелирования

В работе использовали электролиты химического никелирования, представленные в таблице 5. Никелем покрывали дюралюминиевую деталь марки Д16Т, площадь поверхности которой составляла 43 см². Согласно

литературным источникам [6, 7] соотношение площади детали (дм^2) к объему электролита (л) должно быть примерно равно единице, поэтому термостатированная ячейка имела объем 500 мл.

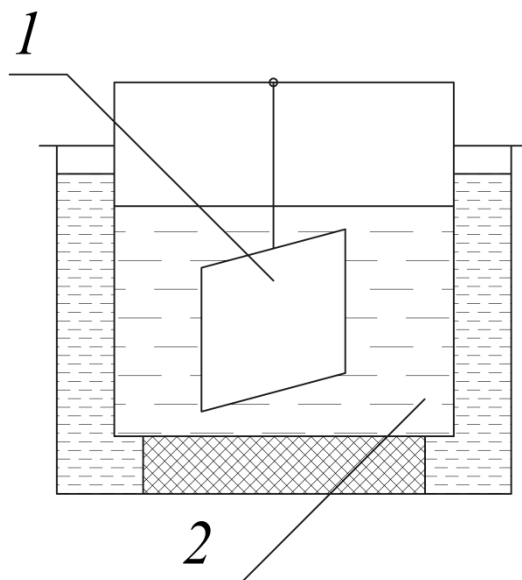


Рисунок 5 – Схема установки изучения скорости химического никелирования

1 – алюминиевая деталь, 2 – раствор электролита.

Перед началом процесса каждую деталь взвешивали. Подготовленную к процессу химического никелирования деталь погружали в электролит, который предварительно был нагрет до рабочей температуры. При проведении процесса происходило изменение рН на 0,2 – 0,3 единицы. Для определения изменения скорости химического осаждения никеля, деталь взвешивали с интервалом в 10 минут, с учетом захвата электролита. Осаждение вели до прекращения изменения массы детали, свидетельствующей о полной выработке электролита.

Скорости осаждения никеля (v_{Ni}) определяли весовым методом. Расчет проводили по представленной ниже формуле.

$$v_{Ni} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10000}{d \cdot \tau \cdot S},$$

где m_1 – начальная масса детали (в первом измерении учитывался поправочный коэффициент стравливания $k = 0,9937$), г.; m_2 – конечная масса детали, г.; d – плотность никеля, г/см³; S – площадь одной детали, см²; τ – время проведения процесса, ч.

2.4 Продление срока использования электролита химического никелирования

Исследование проводили согласно методике, описанной в пункте 2.3. Для определения изменения скорости химического осаждения никеля деталь взвешивали с интервалом в 10 минут. Скорость осаждения определяли весовым методом. Осаждение вели до падения скорости 8 – 10 мкм/ч.

Корректировка электролита производилась согласно анализам, проводимым по стандартным методикам [6]. Необходимые количества гипофосфита и соли никеля добавляли в профильтрованный электролит. Проводили повторное осаждение до падения скорости 8 – 10 мкм/ч, затем корректировали раствор второй раз и вели процесс осаждения.

При корректировке электролита только по гипофосфиту натрия проводили такой же порядок действий, только титрованием определяли остаточное содержание гипофосфита в растворе.

2.5 Исследование влияния роли цинкового подслоя на химическое никелирование алюминиевой поверхности

При исследовании влияния роли цинкатной обработки на химическое никелирование алюминиевой поверхности проводили измерение электрохимического потенциала во время процесса никелирования с использованием цифрового прибора Щ-4313. Прибор соединяли с деталью и

хлор-серебряным электродом сравнения, опущенным в насыщенный раствор калия хлористого ($\text{KCl}_{\text{насщ.}}$). Электролит химического никелирования и $\text{KCl}_{\text{насщ.}}$ соединяли солевым мостиком.

Измерения выполняли в сульфатном электролите №1 (500 мл). В него погружали алюминиевую деталь (43 см^2) с цинковым подслоем в первом случае и без него во втором.

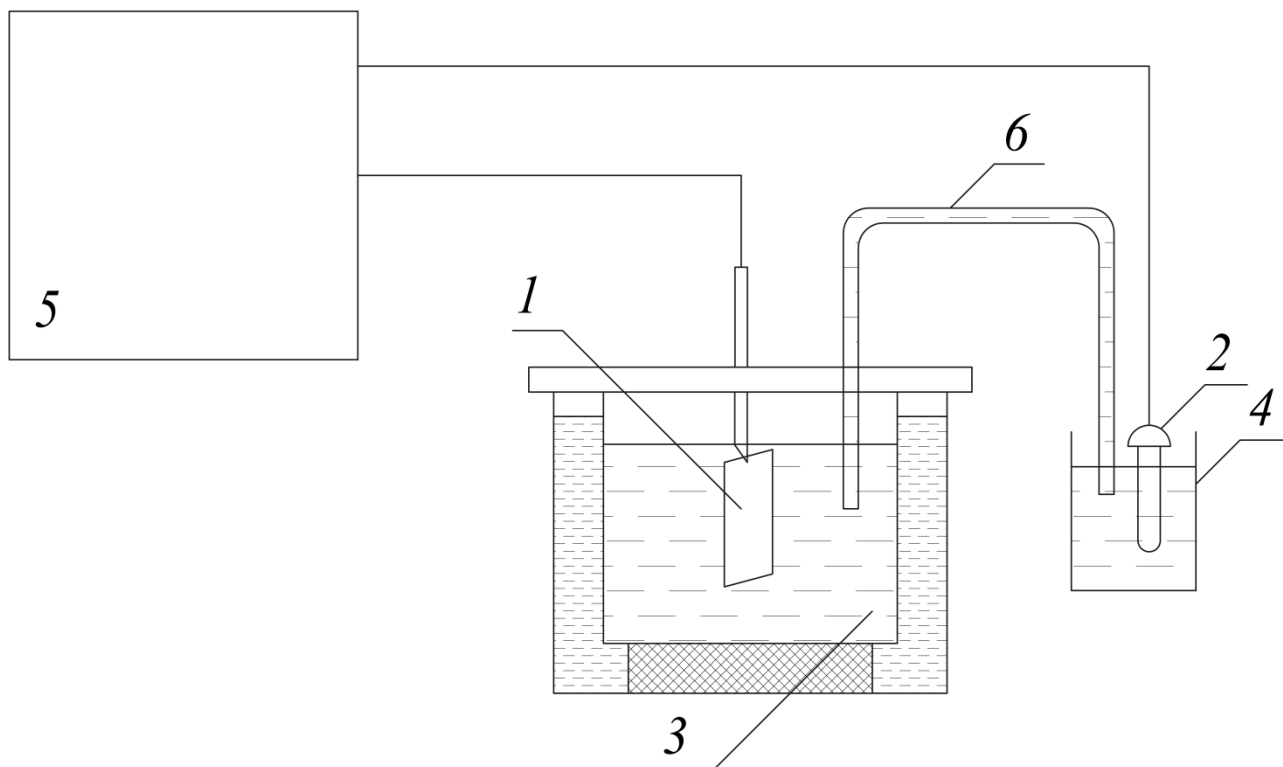


Рисунок 6 – Схема установки для измерения потенциала

- 1 – алюминиевая пластина, 2 – хлор-серебряный электрод,
3 – раствор электролита, 4 – насыщенный раствор калия хлористого,
5 – цифровой прибор Щ-4313, 6 – солевой мостик.

При погружении детали в электролит производилась фиксация электрохимического потенциала во времени. Исследование проводили при 60, 70 и 80 °С.

2.6 Изучение влияния контактного потенциала на активацию химического никелирования

Исследование влияния контактного потенциала на активацию затухающего процесса осаждения проводили по методике, описанной в пункте 2.5.

В ходе изучения велась регистрация электрохимического потенциала детали в течение всего времени проведения эксперимента. Исследование проводили при температурах электролита 60, 70 и 80 °С.

В исследовании использовали сульфатный электролит №1 (500 мл). В него погружали алюминиевую деталь (43 см²) с цинковым подслоем. Проводили осаждение никеля в течение 5 минут, после чего процесс химического никелирования останавливался. Прекращение осаждения фиксировали по отсутствию газовыделения на поверхности детали.

Для запуска процесса использовали алюминиевую фольгу с цинковым подслоем (активатор) площадью 50 см², которая была подготовлена по такой же методике как и деталь. При соприкосновении активатора с поверхностью детали процесс осаждения возобновлялся.

2.7 Методика получения катодных и анодных поляризационных кривых

Для изучения механизма химического никелирования был использован потенциодинамический метод. При проведении экспериментов базовым электролитом был сульфатный. Для получения анодной кривой был взят раствор гипофосфита натрия, а катодной – раствор сульфата никеля с добавками.

Поляризационные кривые были сняты с помощью потенциостата П-5848 в трехэлектродной ячейке. Данный прибор состоит из четырех блоков: питания (БП), усиления (БУ), высокоомного вольтметра (БВВ), задающий напряжение

(БЗН). Электродом сравнения был хлор-серебряный электрод с потенциалом + 0,22 В по водородной шкале, вспомогательным электродом – графитовый стержень, рабочим электродом – окно в 1 см² на алюминиевой пластине, покрытой лаком.

Работа с потенциостатом проводилась согласно инструкции к прибору [12].

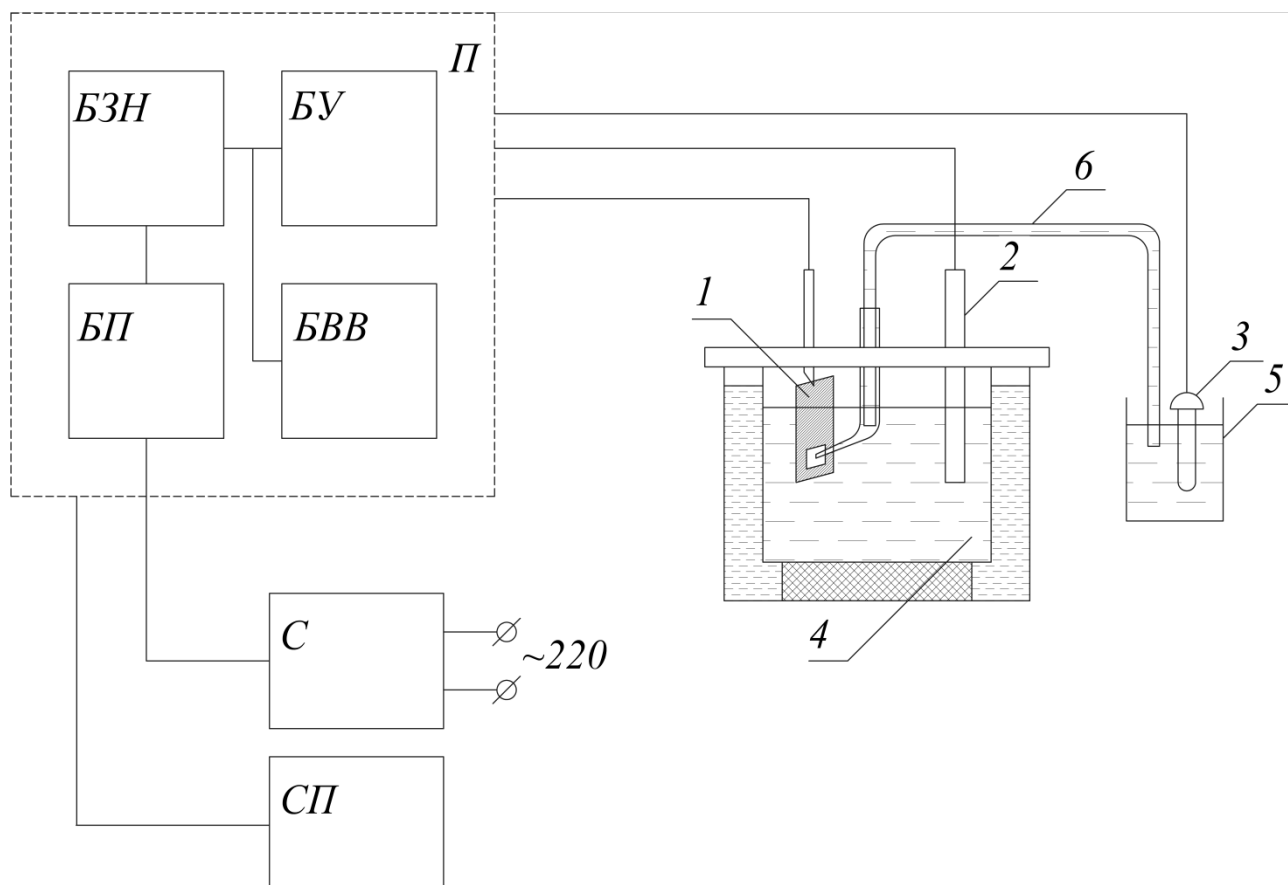


Рисунок 7 – Схема установки снятия поляризационных кривых

П – потенциостат, С – стабилизатор, СП – самописец КСП-4,

1 – рабочий электрод, 2 – вспомогательный электрод,

3 – электрод сравнения,

4 – исследуемый раствор в термостатированной ячейке,

5 – насыщенный раствор калия хлористого, 6 – солевой мостик.

Исследуемый раствор (250 мл) нагревали до рабочей температуры (80 °С), и погружали в него вспомогательный и рабочий электроды. После установления постоянного потенциала, на блоке БЗН в зависимости от выбора положения катодного или анодного снятия кривой устанавливали соответственно «+» или «-», а также, пользуясь переключателями устанавливали скорость развертки. Так как происходит снятие катодных и анодных кривых, на блоке БУ устанавливали положение «Потенциал». Далее устанавливали начальный диапазон тока снятия кривой. Запись поляризационных кривых в координатах $I - \tau(E)$ проводится на диаграмме самописца КСП-4. Включаем развертку. Переводим тумблер на БУ «Ячейка вкл» и на блоке БЗН включаем тумблеры «Работа» и «Подъем». Производим снятие кривых с ручной фиксацией потенциалов на диаграмме. Достижение максимума тока на диаграмме сопровождалось переключением диапазона (например, с 0,1 на 0,5 мА). По завершении снятия, тумблеры «Работа» и «Подъем» выключали, ячейку отключали.

Для установления зависимости постоянства значений, снятие кривых проводили многократно.

2.8 Совмещение химического и электрохимического никелирования

Эксперимент выполняли на установке представленной на рисунке 7. Для проведения процесса перед началом каждую алюминиевую пластину (площадью 2 см²) взвешивали. После ее погружали в сульфатный электролит №1 (250 мл). Проводили проверку готовности потенциостата П-5848 к работе.

После того как потенциал алюминиевой поверхности устанавливался, в течение 3 минут проводили химическое никелирование (получали контактный никелевый слой). Смещение потенциала проходило при работе в режиме «Потенциал». На блоке БЗН устанавливали значение потенциала согласно заданному смещению. После включали тумблер «Ячейка вкл» на блоке БУ и проводили соосаждение химического и электрохимического никеля в течение

30 минут. По окончании тумблер на блоке БУ переводили в положение «Ячейка откл». Алюминиевую пластину с никелевым покрытием промывали, сушили и взвешивали. Среднюю толщину покрытия определяли весовым методом, по формуле:

$$m_{Ni} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10000}{d \cdot S},$$

где m_1 – начальная масса детали (в первом измерении учитывался поправочный коэффициент срабатывания $k = 0,9937$), г.; m_2 – конечная масса детали, г.; d – плотность никеля, г/см³; S – площадь одной детали, см².

3 Результаты проведенного исследования

Химическое никелирование известно уже более 100 лет. Широкое применение оно приобрело за счет свойств покрытия (см. стр. 11 – 13). Данная выпускная квалификационная работа основывается на исследовании уже существующей технологии, применяемой на АО «НИИПП».

После ознакомления с производственной технологией подготовки и проведения процесса химического никелирования алюминиевых деталей была составлена программа изучения влияния разных факторов на скорость осаждения никеля из различных электролитов и свойств их покрытий.

3.1 Влияние корректировок на скорость осаждения никеля и срок службы электролита

Прежде всего, было решено исследовать возможности продления срока использования электролитов за счет корректировки по основным компонентам.

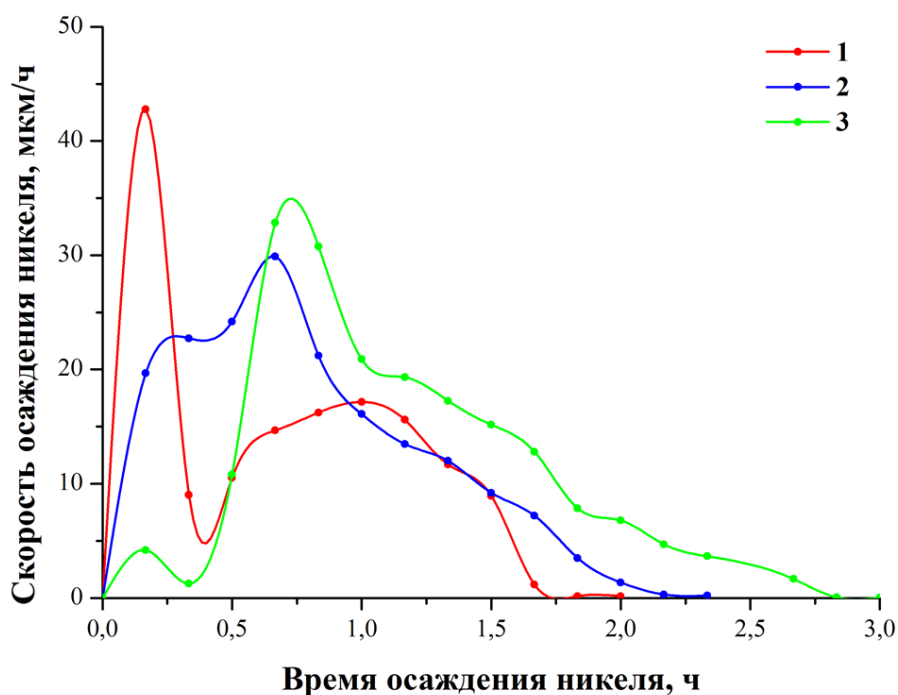


Рисунок 8 – Зависимость скорости осаждения никеля из растворов химического никелирования от времени

Особенность электролитов химического никелирования такова, что с течением процесса происходит изменение скорости осаждения на металлическую основу. На рисунке 8 представлена зависимость скорости осаждения никеля из растворов химического никелирования от времени.

При исследовании скорости осаждения никеля из растворов химического никелирования было выявлено, что для всех электролитов характерно наличие стремительного роста скорости осаждения до максимального значения, с последующим уменьшением скорости осаждения до полного прекращения процесса. Однако для электролита 1 после роста наблюдается сильный спад, приводящий практически к полной остановке процесса никелирования, что требует принятия мер для возобновления процесса. У электролитов 2 и 3 отсутствует данный недостаток, скорости осаждения этих электролитов близки по значению.

Также было отмечено, что каждый электролит может обладать определенным сроком использования. По истечении времени происходит выработка основных компонентов, участвующих в процессе химического никелирования – соли никеля и гипофосфита натрия. Нами было сделано предположение, что если останавливать процесс осаждения до скорости осаждения 8 – 10 мкм/ч и корректировать электролит по составу, то можно продлить срок использования электролита, что позволит осаждать толстые слои никеля и многократно использовать раствор.

Корректировку было решено проводить двумя способами. Первый заключался в том, что при достижении скорости осаждения в 8 – 10 мкм/ч процесс осаждения прекращали и добавляли требуемое количество (согласно анализу, проводимому согласно методике [6]) соли никеля и гипофосфита натрия. Во втором же случае корректировали раствор только гипофосфитом натрия.

На рисунке 9 и 10 представлены зависимость скорости осаждения никеля из растворов химического никелирования от времени. Каждая точка

корректировки отмечена вертикальной штриховой линией соответствующим цветом для каждого электролита.

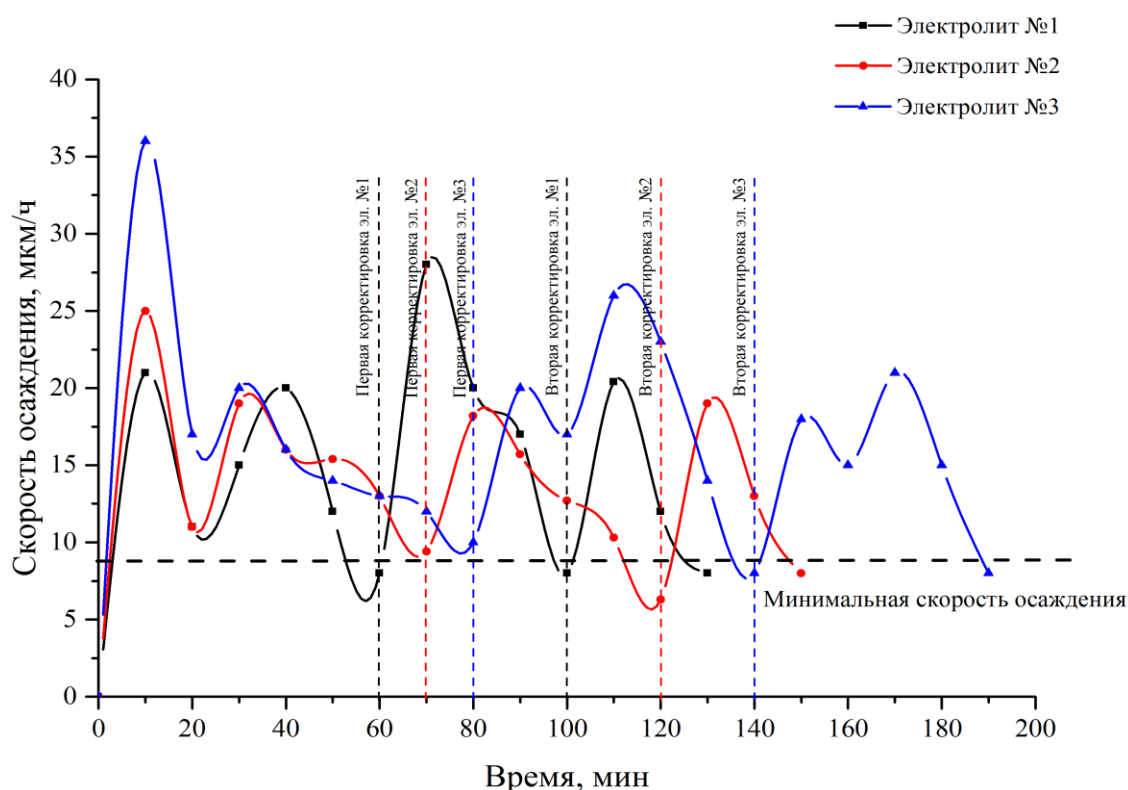


Рисунок 9 – Зависимость скорости осаждения никеля из растворов электролитов от времени с корректировкой по никелю и гипофосфиту натрия

При добавлении никеля и гипофосфита средняя скорость осаждения снижается незначительно. Продолжительность осаждения после первой корректировки сокращается в среднем для всех электролитов на 20 минут, при второй корректировке сокращается на 10. По окончании третьего осаждения также было проведено определение содержания основных компонентов в растворе. При корректировке солью никеля и гипофосфитом натрия происходит выработка электролита по никелю на 15 – 20 %. Следовательно, возможен перерасход соли никеля, что нецелесообразно с точки зрения экономичности технологии.

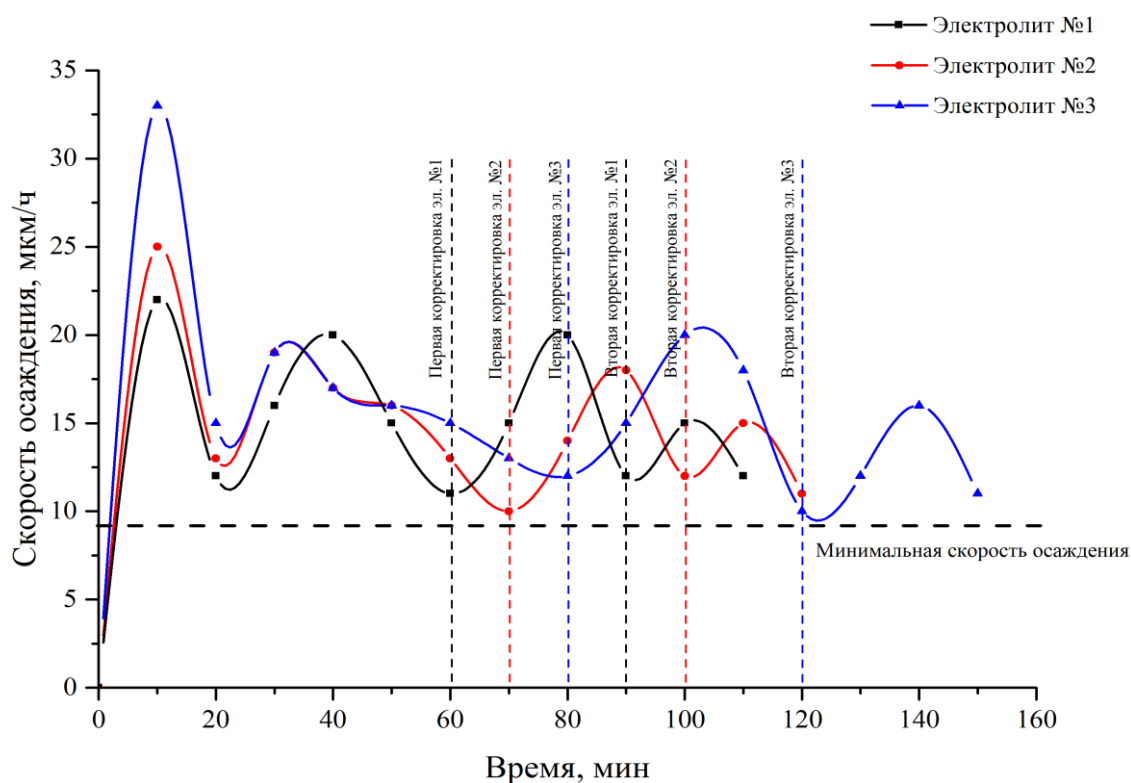


Рисунок 10 – Зависимость скорости осаждения никеля из растворов электролитов от времени с коррективкой по гипофосфиту натрия

В случае коррективки по гипофосфиту происходит большее снижение скорости осаждения. После первой коррективки продолжительность осаждения сократилось вдвое, а после второй осаждение со всех электролитах продолжалось 20 – 30 минут. Также по завершении третьего осаждения была определена концентрация основных компонентов в отработанном электролите. При коррективке только гипофосфитом происходит выработка электролита на 40 – 50 %, что уменьшает потери никеля с отработанным электролитом и позволяет рационально использовать его соли.

Из проведенного исследования можно сделать вывод о том, что если пренебрегать скоростью осаждения, то рационально проводить коррективку лишь по гипофосфиту. Мы установили, что коррективки помогают поддерживать скорость осаждения никеля и получать более толстые слои.

3.2 Влияние смещения потенциала основы на процесс химического никелирования

В связи с тем, что у электролита 1 наблюдается полная остановка процесса никелирования, были проведены исследования направленные на изучение влияния цинкатной обработки и сдвига потенциала на активацию химического никелирования. В исследовании изучали изменение электрохимического потенциала во время процесса никелирования с использованием цифрового прибора Щ-4313.

3.2.1 Выявление роли цинкового подслоя на химическое никелирование алюминиевых деталей

Во многих литературных источниках [1, 6, 7, 9, 10] отмечается необходимость нанесения цинковой пленки на алюминиевую поверхность взамен естественной оксидной.

В щелочном цинкатном электролите происходит осаждение цинка на обновленную (протравленную) поверхность алюминия. В последующей операции химического никелирования обеспечивается плотный надежный контакт никелевого покрытия с основой.

Во время химического никелирования осуществляли контроль потенциала алюминиевой основы с нанесенной цинковой пленкой и без нее после погружения в рабочий раствор.

Из рисунка 11 видно, что в течение 1 – 2 минут в обоих случаях устанавливается стационарный режим химического осаждения никеля. Различие состоит в том, что при никелировании алюминиевой поверхности без обработки происходит падение потенциала с $-0,2$ до $-0,53$ В. При наличии же цинкатной пленки происходит рост потенциала с $-0,98$ до $-0,53$ В, что является толчком для начала осаждения никеля.

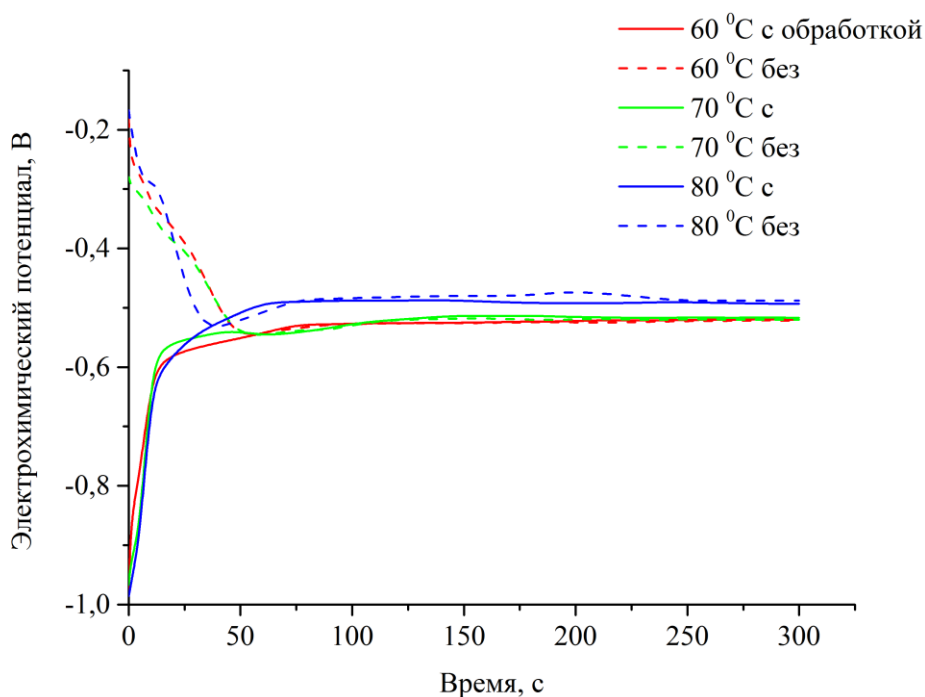


Рисунок 11 – Влияние цинкатной обработки на процесс химического никелирования алюминиевой поверхности

При проведении осаждения никеля на алюминиевую основу с цинковой пленкой происходит активное газовыделение, которое говорит о достаточно большой скорости процесса. На чистой алюминиевой поверхности газовыделение небольшое, а следовательно и скорость осаждения мала.

Также при наличии обработки обеспечивается более прочное сцепление покрытия с основой.

Следовательно, цинковая пленка на алюминиевых деталях за счет своего отрицательного потенциала обеспечивает электрохимическое осаждение контактного никеля. Дальнейшее химическое осаждение его развивается на образовавшемся подслое никеля.

3.2.2 Влияние контактного потенциала на активацию затухающего процесса осаждения

При изучении скорости осаждения никеля из растворов химического никелирования нами было отмечено, что у электролита №1 через 5 – 15 минут полностью прекращается осаждение никеля. Для того, чтобы возобновить процесс применяли производственную методику (см. стр. 25), после чего процесс осаждения продолжался. На рисунке 12 представлено изменение потенциала алюминиевого образца при действии контактного потенциала в процессе химического никелирования.

В первую минуту осаждения никеля происходит падение электрохимического потенциала на поверхности основы с -1 до $-0,6$. После этого потенциал становится постоянным. Через 5 минут процесс осаждения никеля прекращается. С внесением активатора (алюминиевой фольги с цинковой пленкой) электрохимический потенциал основы уменьшается с $-0,6$ до $-0,85$. Соответственно, потенциал становится примерно равным начальному потенциалу поверхности, что позволяет запускать процесс.

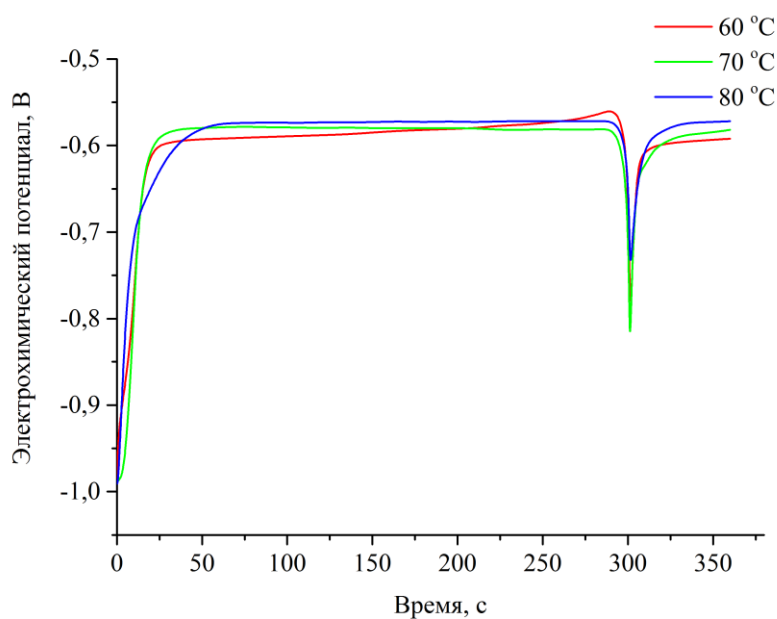


Рисунок 12 – Влияние контактного потенциала на электрохимический потенциал в процессе никелирования

Было отмечено, что такое воздействие позволяет возобновить химическое никелирование. После чего было предположено, что можно сдвигать электрохимический потенциал с помощью тока, что может существенно увеличить скорость осаждения никеля и сократить время проведения процесса .

3.3 Электрохимическое изучение стадий химического никелирования

Процесс химического никелирования основан на восстановлении ионов никеля гипофосфитом в водных растворах. Таким образом, механизм реакций, протекающих при химическом никелировании, имеет электрохимическую природу и характеризуется равенством токов окислительного и восстановительного процессов (ток обмена)

Исследование катодной и анодной стадий химического никелирования, выполнено в электролитах на базе электролита №1. При этом анодная стадия изучена в растворе гипофосфита натрия без добавок, а катодная – в растворе сульфата никеля со всеми добавками электролита химического никелирования. Полученные потенциодинамические кривые были обработаны, получены зависимости электрохимического потенциала от логарифма плотности тока, представленные на рисунке 13.

Начальный участок анодной поляризационной кривой лежит в области значений тока от 0,5 мкА. Незначительное смещение равновесного потенциала анода ($-0,825$ В) в положительную сторону вызвало рост тока на 2 порядка (до 50 мА). Далее, при сдвиге потенциала до 0 В наблюдается слабый рост тока, то есть, предельный ток. Наличие его свидетельствует о лимитирующей роли диффузии для стадии окисления гипофосфита (доставка гипофосфит-ионов или отвод фосфит-ионов).

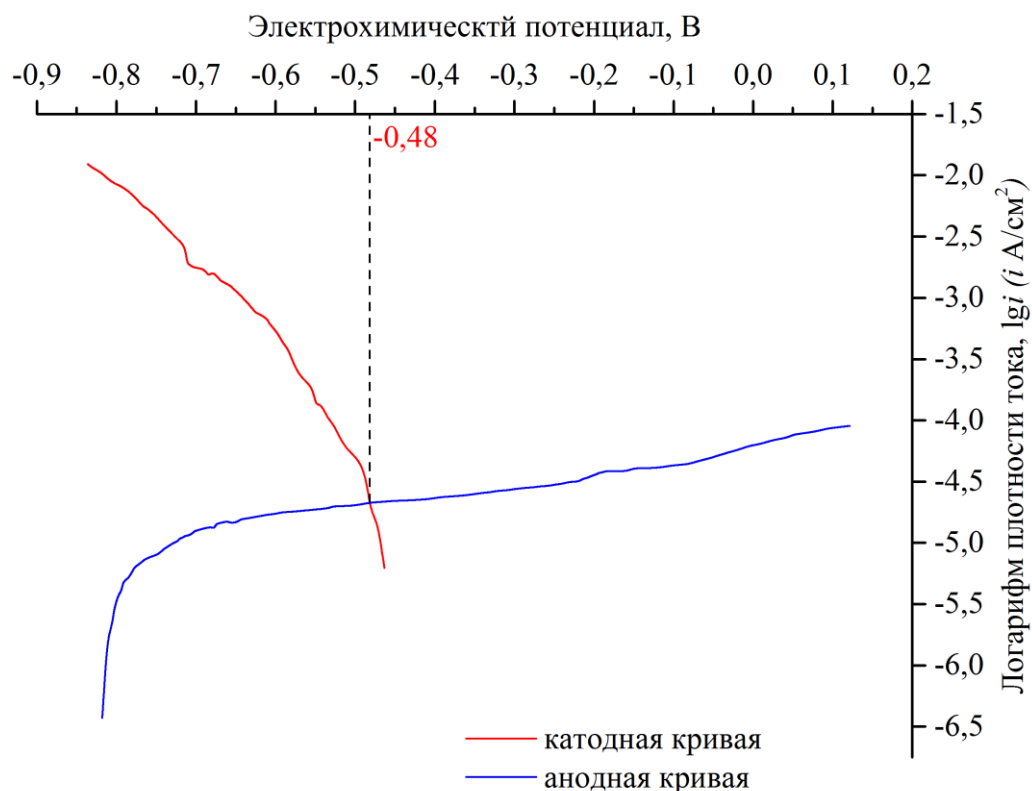
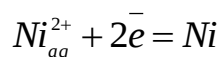


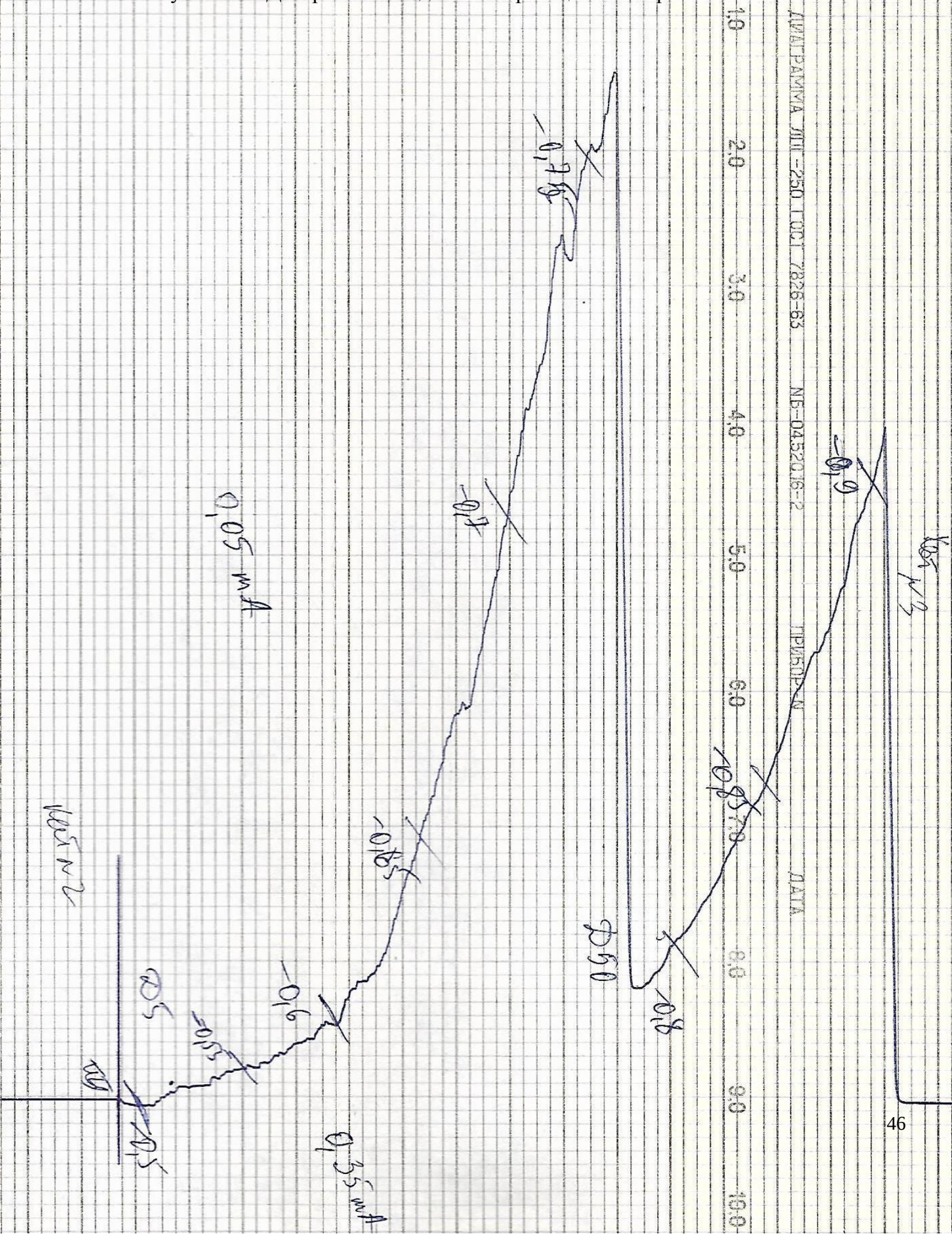
Рисунок 13 – Катодная и анодная кривые снятые на алюминиевом электроде. Катодная снималась в растворе соли никеля, а анодная – в растворе гипофосфита натрия.

Катодная кривая восстановления ионов никеля имеет крутой вид со слабым снижением подъема. Это согласуется с теоретическим положением [13] о том, что лимитирующей стадией разряда ионов никеля является сам электрохимический акт присоединения электрона.

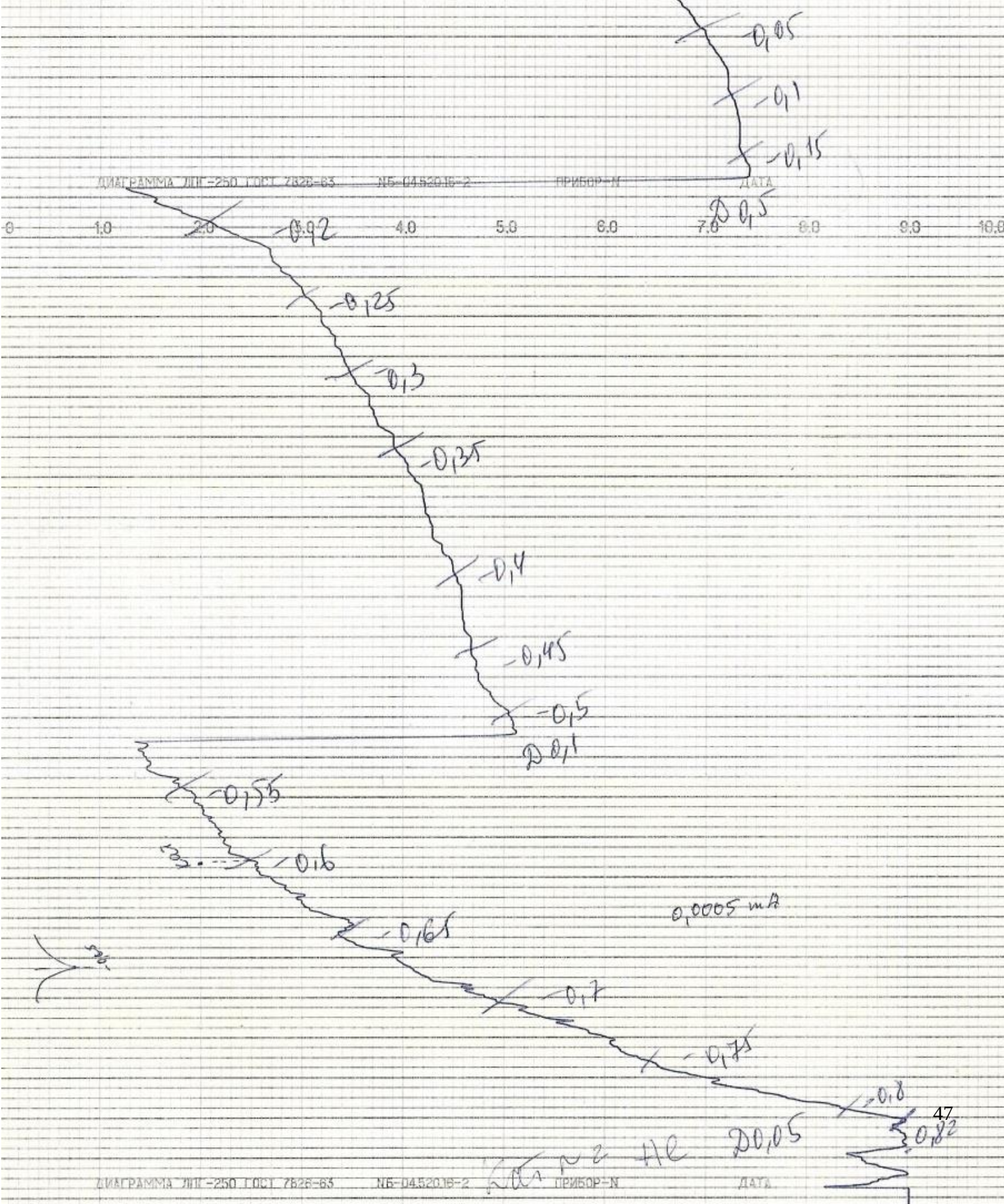


Точка пересечения поляризационных кривых (рисунок 13) позволила определить для данного сульфатного электролита потенциал (–0,48 В).

46



~~10,05~~
 горизонтальной кривой
~~10~~



На рисунке 16 сняты анодная и катодная поляризационные кривые на алюминиевом электроде в растворе химического никелирования. Стационарный потенциал химического никелирования равен $-0,48$ В. Рост потенциала до $-0,23$ В показывает крутой подъем анодного тока, затем этот подъем замедляется в 2 раза при сдвиге потенциала до $-0,05$ В. Это указывает, что в растворе химического никелирования окисление гипофосфита также лимитируется диффузионными процессами.

Характер роста катодного тока остается неизменным при росте потенциала от стационарного значения до $-0,73$ В, что также согласуется с ранее полученными данными.

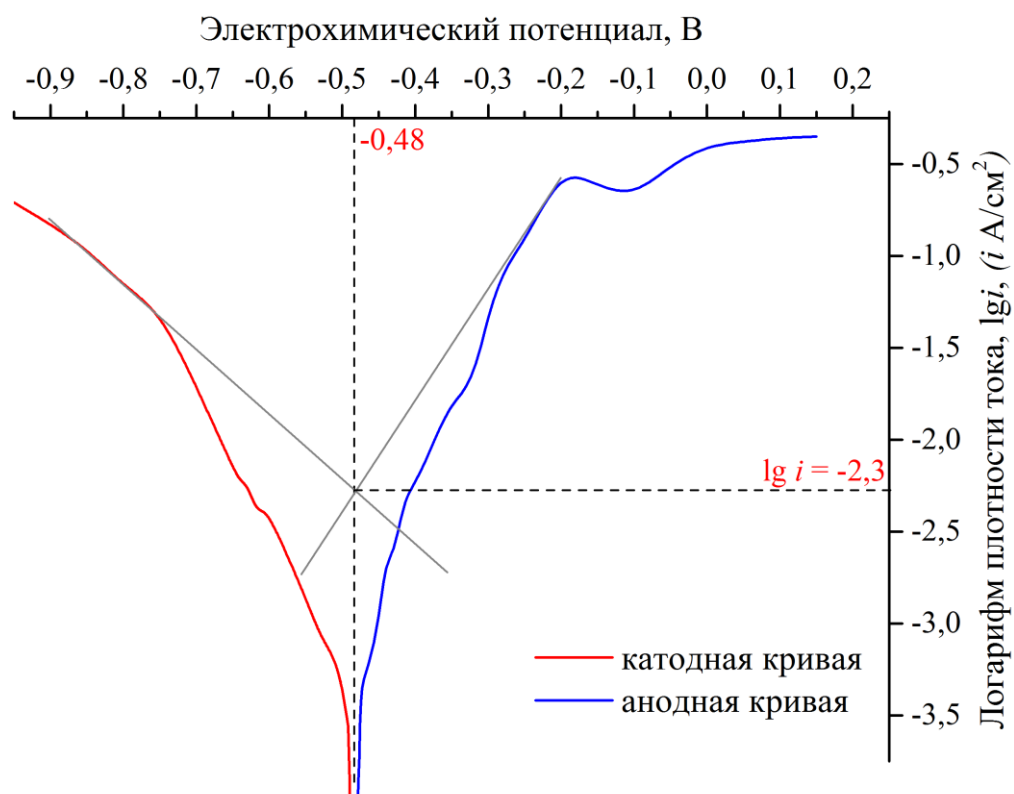


Рисунок 16 – Катодная и анодная кривые снятые из раствора химического никелирования на алюминиевом электроде

Из рассмотрения поляризационных кривых на рисунке 16 следует, что можно ускорить процесс осаждения никеля при незначительном сдвиге потенциала в катодную область за счет электрохимического механизма. При этом химическое осаждение никеля резко уменьшится, так как уменьшится ток окисления гипофосфита.

Точка пересечения касательных (рисунок 16) позволила определить для данного сульфатного электролита стационарный потенциал ($-0,48$ В) и логарифм тока обмена (электрохимическую скорость химического никелирования ($\lg i = -2,3$, i в А/см^2)).

По плотности тока можно вычислить скорость химического никелирования. Согласно закона Фарадея, масса осадившегося никеля за 1 час на 1 см^2 поверхности:

$$m_{Ni} = q_{Ni} \cdot i \cdot \tau, \text{ г/см}^2$$

$$q_{Ni} = \frac{A_{Ni}}{z \cdot F}, \text{ г/А} \cdot \text{ч}$$

$A = 58,9$ г – грамм-атомная масса никеля;

$z = 2$ – число электронов в реакции восстановления Ni^{2+} ;

$$F = 26,8 \text{ – число Фарадея } \left(\frac{96500 \text{ Кл}}{3600 \text{ с}} = 26,8 \cdot \text{А} \cdot \text{ч} \right)$$

$$i = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$$

$$q_{Ni} = \frac{58,9}{2 \cdot 26,8} = 1,095 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$$

$$m_{Ni} = 1,095 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$\delta_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{8,9} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ см, где } \rho_{Ni} = 8,9 \text{ г/см}^3 \text{ – плотность никеля}$$

$$\delta_{Ni} = 6,5 \text{ мкм}$$

Можно сделать вывод, что для сохранения доли химического осаждения никеля катодный сдвиг потенциала от стационарного значения должен измеряться сотыми долями вольта.

3.4 Изменения химического состава и структуры никелевого покрытия

Соответственно нами была проведена серия экспериментов с целью установления зависимости средней скорости осаждения никеля из раствора при наложении электрохимического потенциала.

Для этого смещение стационарного потенциала пластины в катодную область проводили с помощью потенциостата П-5848(см. стр.). В таблице 6 приведены полученные экспериментальные данные.

Таблица 6 – Связь скорости осаждения никеля и смещения стационарного потенциала

№ образца	Смещение потенциала, В	Скорость осаждения, мкм/ч
1	0	10
2	–0,01	16
3	–0,03	20
4	–0,05	25
5	–0,08	32

Из полученных данных следует, что при сдвиге потенциала на сотые доли в катодную область происходит увеличение скорости осаждения никеля. Так как смещение потенциала происходит под воздействием тока, то на химический процесс накладывается электрохимический, и доля химического никеля в составе осадка снижается. Следовательно, должно происходить изменение химического состава получаемого покрытия, то есть количество фосфора должно снижаться.

Методом энергодисперсионного анализа результатов электронной микроскопии поверхности определен элементный состав никелевого покрытия (содержания P и Ni).

Таблица 7 – Результаты энергодисперсионного анализа

№ образца	Смещение потенциала, В	Концентрация фосфора, % мас.
1	0	6,55
2	–0,01	3,3
3	–0,03	1,52
4	–0,05	3,68
5	–0,08	4,34

Смещение потенциала увеличивает скорость осаждения никеля. При этом содержание фосфора в осадке должно падать. Это видно из таблицы 7, где при смещении потенциала на –0,03 В (при –0,51 В) происходит снижение концентрации фосфора в покрытии. Дальнейшее смещение потенциала образца на –0,08 В (при –0,56 В) вызывает рост концентрации фосфора, что согласуется с возможностью электрохимического осаждения фосфора.



Следовательно, катодным смещением потенциала алюминиевых деталей можно не только влиять на скорость осаждения никеля, что позволяет сократить время получения толстослойных покрытий, а также получать осадки с заданным составом и свойствами.

Морфологию полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 17 представлены микрофотографии структуры поверхности полученных покрытий, из которых видно, что поверхность однородная, средний размер зерна равен 2 мкм.

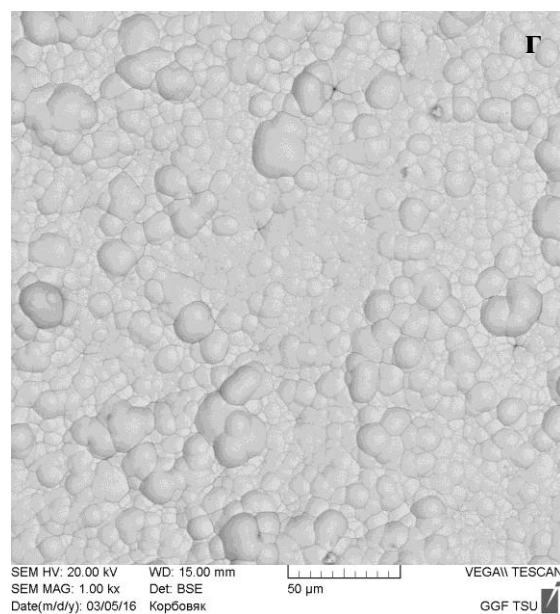
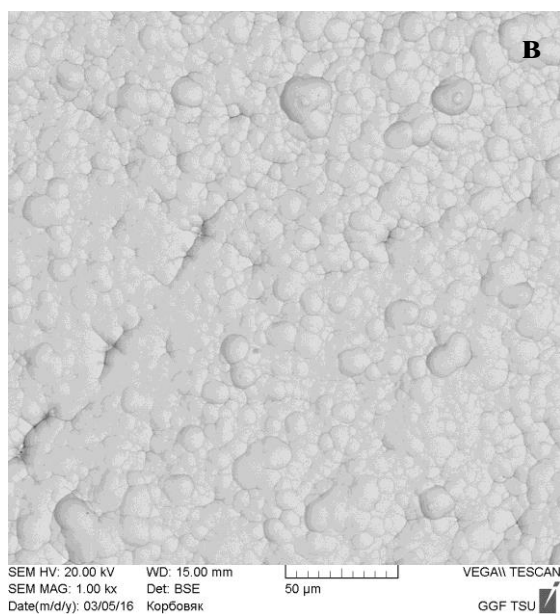
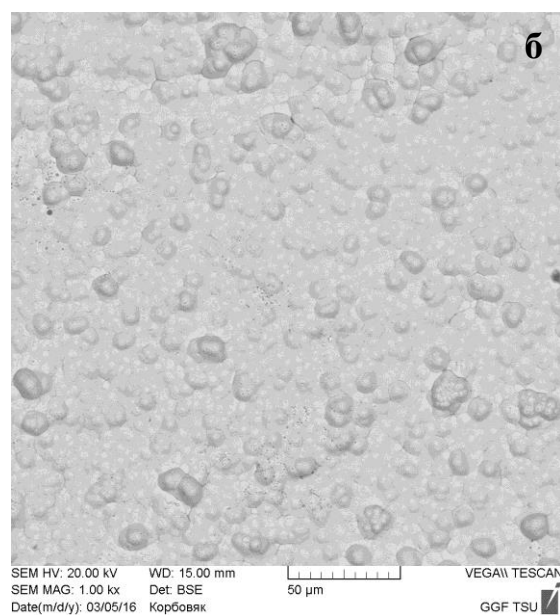
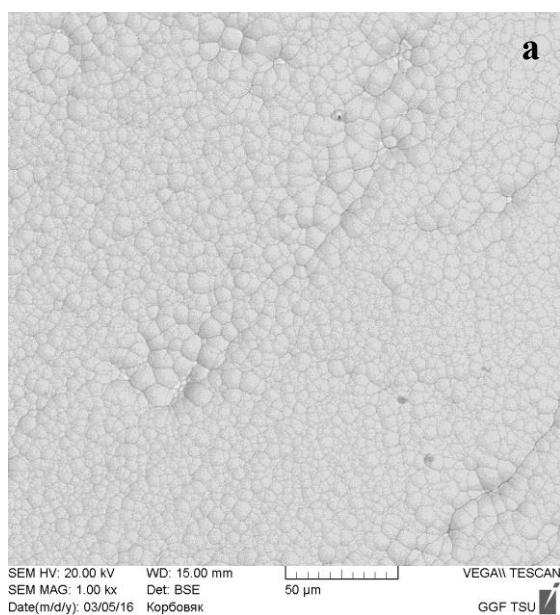


Рисунок 17 – Микрофотографии структуры
поверхности полученного покрытия

а – без смещения потенциала, б – смещение на $-0,01$,
в – смещение на $-0,05$, г – смещение на $-0,08$

Микрофотография *а* демонстрирует ровное мелкозернистое никелевое покрытие при стационарном потенциале. Одновременно осаждаемый фосфор

(6,55 %) не искажает структуру осадка. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону приводит к возникновению ($\Delta E = -0,01\text{В}$ (б)) бугристых структур и рост их размеров при дальнейшем сдвиге потенциала (при $-0,05\text{В}$ (в) и $-0,08\text{В}$ (г)). При этом бугристые структуры имеют также мелкозернистое плотное строение, как и осадки при стационарном потенциале. Возможно, формирование бугристых структур связано с концентрированием силовых линий электрического поля и ростом плотности тока в отдельных точках поверхности.

С ростом величины потенциала увеличивается скорость осаждения никелевого покрытия. Соответственно происходит объединение мелких зерен в более крупные агломераты.

Также было проведено исследование структуры полученного образца методом рентгенофазового анализа (РФА). Полученные рентгенограммы образцов представлены на рисунке 18.

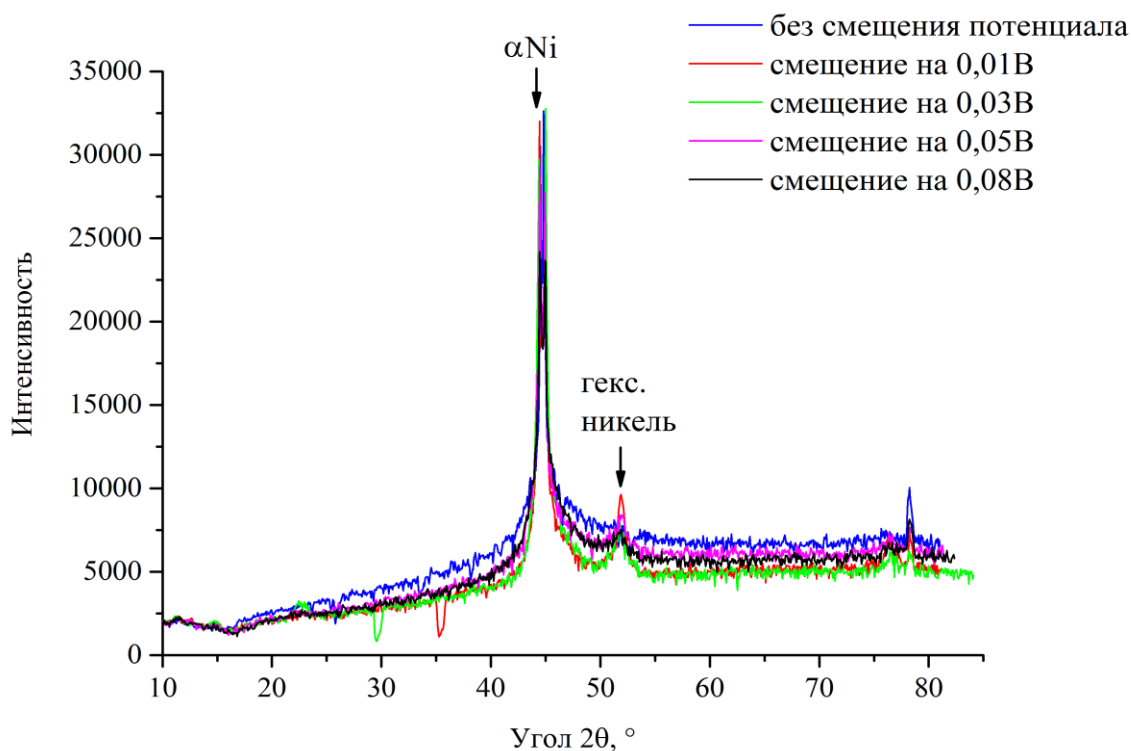


Рисунок 18 – Рентгенограмма полученных образцов

Пики на 44° и 52° принадлежат фазе α -Ni, а пик на 45° принадлежит фазе гексагонального никеля. Присутствия пиков фосфитов никеля на исследованных образцах не обнаружено. По-видимому, их слабые пики лежат в областях главных пиков металла.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна

Институт	физики высоких технологий	Кафедра	общей химии и химической технологии
Уровень образования	магистратура	Направление подготовки	18.04.01 «Химическая технология»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1. Потенциальные потребители результатов исследования 2. Анализ конкурентных технических решений 3. SWOT-анализ
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	1. Структура работ в рамках научного исследования 2. Определение трудоемкости выполнения работ 3. Разработка графика проведения научного исследования 4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ) 4.1. Расчет материальных затрат НТИ 4.2. Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ 4.3. Основная заработная плата исполнителей темы 4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) 4.5. Накладные расходы 4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	

Перечень графического материала	
1. Сегментирование рынка	
2. Оценка конкурентоспособности технических решений	
3. Диаграмма FAST	
4. Матрица SWOT	
5. График проведения и бюджет НТИ	
6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	З.В. Креницына	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна		

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Развитие современных технологий требует разработки новых и совершенствования существующих методов получения прочных покрытий, которые могут защитить материалы в агрессивных средах при длительном воздействии неблагоприятных факторов.

Химическое никелирование известно еще с середины XX века. В настоящее время применение никелевых покрытий находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Свойства данного покрытия позволяют защитить материалы и электрооборудование от коррозии, воздействия неблагоприятных факторов среды, а также от поражения электромагнитным излучением. Главным недостатком существующих методов химического никелирования является необходимость длительного проведения процесса для достижения толщины покрытия свыше 20 мкм.

Одним из перспективных направлений для совершенствования традиционных методов химического никелирования является применение электростимуляции поверхности. Данный подход позволяет получать покрытия, которые не уступают покрытиям, получаемым традиционными методами, однако позволяет значительно снизить время проведения процесса.

Метод электрохимического стимулирования поверхности в процессе химического никелирования является эффективным ввиду крайне низких энергозатрат. Также стоит отметить простоту требуемого оборудования и оформления технологического процесса, что повышает надежность и снижает стоимость внедрения технологии.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научного исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Целевым рынком по результатам исследования, являются производства производящие полупроводниковые приборы и космическую радиоэлектронику. Основными конкурентами будут предприятия производящие полупроводниковые приборы.

Таблица 8 – Карта сегментирования рынка никелевых корпусов

	Объем продаж никелевых корпусов в год, шт		
	Менее 50	50 – 100	Более 500
Мелкая компания			
Средняя компания			
Крупная компания			

АО "ММЗ"	АО «НПФ «Микран»	АО «НЗПП»

Исходя из выше приведенной карты сегментирования видно, что основными потребителями продукции, представленной в данной работе, будут мелкие компании, следовательно, на начальном этапе необходимо ориентироваться на поставку продуктов в основном мелким фирмам, но в дальнейшем можно расширять объемы и поставлять продукцию для средних компаний.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Способы получения химического никеля отличаются лишь различными состава электролита, применяемого на производстве. В основном в промышленности нашли применение кислые электролиты на основе сернокислого никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Предложенный нами способ получения отличается тем, что при использовании производственного электролита мы сокращаем время осаждения никеля за счет смещения потенциала в катодную область, что позволяет увеличивать скорость осаждения. Данный способ позволяет получать покрытия не отличающиеся по качеству, что обеспечивает его конкурентную способность относительно известного метода получения.

Проведем сравнительный анализ производственного способа получения никелевого покрытия и метода электростимуляции поверхности (смещение потенциала). Результаты данного анализа представим с помощью оценочной карты в таблице 9.

Таблица 9 – Оценочная карта для сравнения конкурентных способов получения

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Произ-водств.	Электр.поверх.	Произ-водств.	Электр.поверх.
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
Выход получаемого продукта	0,10	4	5	0,4	0,5
Качество получаемых продукта	0,16	2	5	0,32	0,8
Наличие действующих заводов по данному способу	0,09	5	0	0,45	0
Экологичность переработки	0,13	1	5	0,13	0,65

Продолжение таблицы 9					
1	2	3	4	5	6
Перспективность разработки	0,15	2	5	0,3	0,75
Экономические критерии оценки эффективности					
Спрос на продукт	0,07	5	5	0,35	0,35
Конкурентоспособность продукта	0,12	5	5	0,6	0,6
Уровень проникновения на рынок	0,13	5	3	0,65	0,39
Наличие сертификации разработки	0,05	5	0	0,25	0
Итого	1			3,45	4,04

Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что представленный метод электростимуляции поверхности, является конкурентоспособным, так как получаемый продукт будет обладать высоким качеством продукта, экологичностью производства, что гарантирует высокий спрос на предложенный способ.

4.1.3 Технология QuaD

Характеристики, описывающие качество химического никелирования с электростимуляцией поверхности и его перспективность на рынке приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы	Максимальный балл	Относительное значение	Средне-взвешенное значение
1	2	3	4	5	6
Показатели оценки качества разработки					
Толщина покрытия	12	100	100	1	12

Продолжение таблицы 10					
1	2	3	4	5	6
Прочность покрытия	12	100	100	1	12
Производительность установки	12	20	100	0,2	2,4
Множественность использования электролита	12	75	100	0,75	9
Показатели оценки коммерческого потенциала разработки					
Конкурентоспособность продукта	9	100	100	1	9
Уровень проникновения на рынок	8	80	100	0,8	6,4
Перспективность разработки	7	100	100	1	7
Срок выхода на рынок	9	80	100	0,8	7,2
Финансовая эффективность научной разработки	9	90		0,9	8,1
Цена	10	95		0,95	9,5
Итого	100			8,4	82,6

В ходе расчетов получилось, что средневзвешенное значение показателя качества и перспективности научной разработки $P_{ср} = 82,6 \%$, следовательно, разработка метода электрохимической стимуляции поверхности является перспективным.

4.1.4 SWOT-анализ

Проведем комплексный анализ научно-исследовательского проекта с целью исследования внешней и внутренней среды. Описание сильных и слабых сторон проекта, а также выявленные возможности и угрозы для реализации разработки способа химического никелирования с применением электростимуляции поверхности, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Комплексная оценка возможностей и угроз с учетом сильных и слабых сторон

1	2	3
	Сильные стороны: С1. Получение толстослойного никелевого покрытия С2. Многократность использования электролита (меньшее количество вредных выбросов) С3. Получение качественного покрытия за меньшее время С4. Квалифицированный персонал, участвующий в исследовании образца С5. Наличие необходимого оборудования для проведения исследования С6. Энергоэффективный режим работы установки	Слабые стороны: Сл1. Оборудование, которое мы использовали в диссертации не позволяет наносить покрытия на крупные предметы, так как максимальная величина тока низкая
Возможности: В1. Использование разработки в производственных масштабах В2. Появление дополнительного спроса на получаемое покрытие В3. Большой потенциал развития способа химического никелирования с электростимуляцией поверхности В4. Использование инфраструктуры ТПУ В5. Заключение договоров с	Выход на рынок способа химического никелирования с применение электростимуляции (смещением потенциала), будет способствовать развитию разработки, что увеличит спрос на продукцию. За счет инфраструктуры ТПУ возможно увеличение потенциала разработки. В комплексе все вышеперечисленное способствует	Использование инфраструктуры ТПУ позволит устранить недостатки разработки, в следствии чего, возможно найти спонсоров для приобретения потенциостата с большей величиной тока, что позволит внедрить данную технологию на производстве и позволит получать никелевое покрытие на больших объектах.

Продолжение таблицы 11		
1	2	3
предприятиями не занимающимися производством радиоэлектроники (медицина)	заключению договоров о сотрудничестве.	
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на данный способ нанесения никелевого покрытия У2. Развитая конкуренция среди различных производств У3. Отсутствие интереса производителей в новой разработке У4. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У5. Увеличение срока выхода на рынок при неудовлетворительных результатах испытаний	Угрозу отсутствия спроса и наличие развитой конкуренции уменьшит качество получаемого продукта с и сокращение времени производства единицы продукции. Наличие необходимого оборудования для исследования образца покроет несвоевременное финансовое обеспечение, а квалифицированный персонал уменьшит срок выхода разработки на рынок.	Слабые стороны проекта способствуют уменьшению спроса. Возможно не желание применения установки в производственном масштабе, так как большинство заводов готово жертвовать временем производства единицы продукции, чтобы не проводить модернизацию технологического процесса. Отсутствие своевременного финансового обеспечения приведет к тому, что не будет оборудования для производства крупных деталей, следовательно, будет увеличение срока выхода разработки на рынок. В связи с этим необходимо найти пути усовершенствования разработки, что повысит ее конкурентную активность относительно других.

Таким образом, матрица SWOT показала, что на поля наиболее благоприятных возможностей попадает возможность использования инновационной структуры ТПУ, что позволит сделать качественное исследование процесса химического никелирования с применением электростимуляции поверхности, и возможность роста спроса на получаемый продукт.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Осуществим планирование комплекса предполагаемых работ в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований сформируем рабочую группу, в состав которой входят научный руководитель, магистрант и инженер, и составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования. По каждому виду запланированной работы установим соответствующую должность исполнителя. Порядок этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 12.

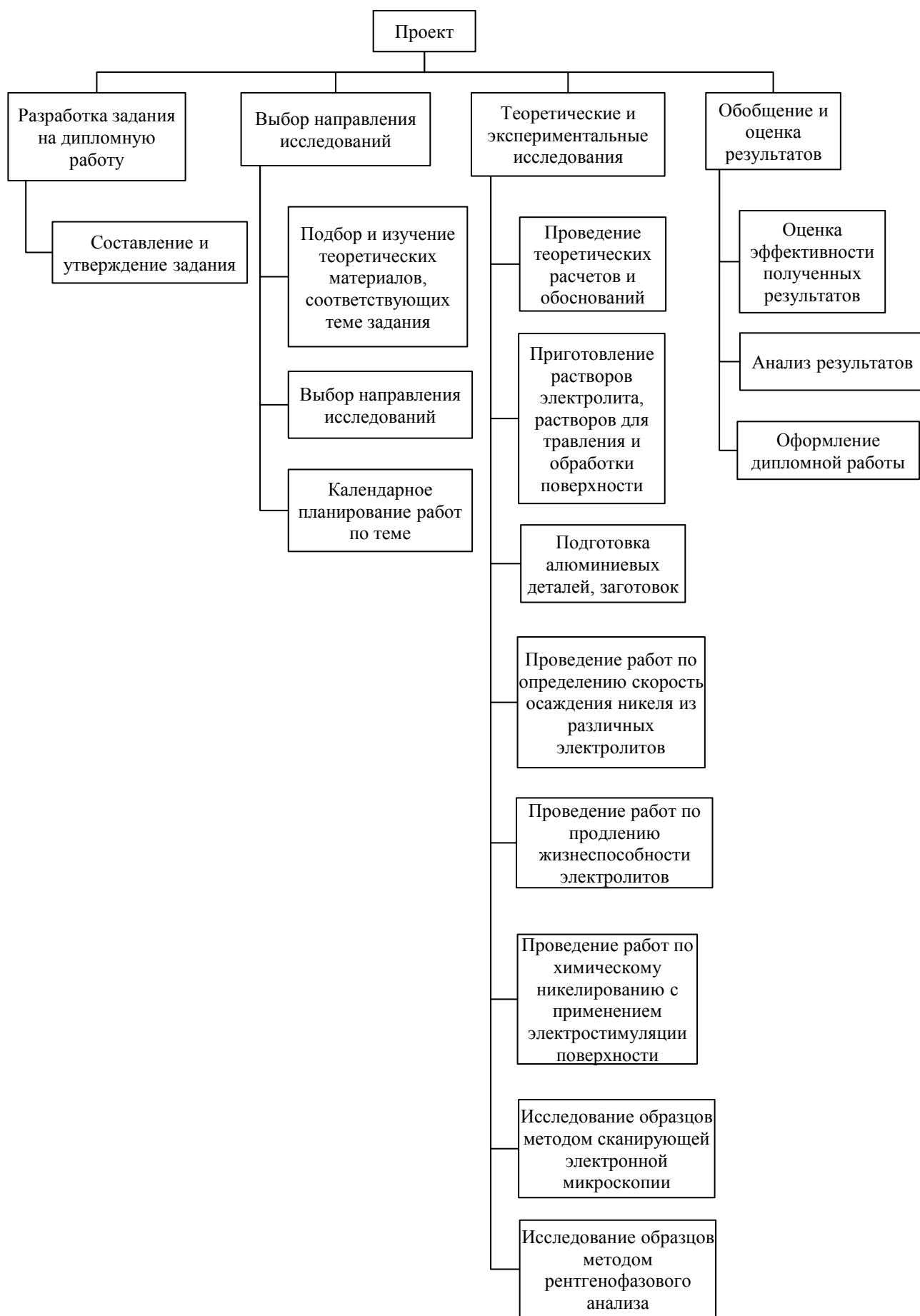


Рисунок 19 – ИСП проекта

Таблица 12 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
1	2	3	4
Разработка задания на дипломную работу	1	Составление и утверждение задания	Руководитель темы, магистрант
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Магистрант
	3	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Магистрант
	6	Приготовление растворов электролита, растворов для травления и обработки поверхности	Магистрант
	7	Подготовка алюминиевых деталей, заготовок	Магистрант
	8	Проведение работ по определению скорости осаждения никеля из различных электролитов	Инженер, магистрант
	9	Проведение работ по продлению жизнеспособности электролитов	Инженер, магистрант
	10	Проведение работ по химическому никелированию с применением электростимуляции поверхности	Инженер, магистрант
	11	Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии	Инженер, магистрант
	12	Исследование образцов методом рентгенофазового анализа	Инженер, магистрант

Продолжение таблицы 12			
1	2	3	4
Обобщение и оценка результатов	13	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, магистрант
	14	Анализ результатов	Руководитель, магистрант
	15	Оформление дипломной работы	Руководитель, магистрант

4.2.2 Разработка графика проведения научного исследования

Построим ленточный график проведения исследовательских работ в форме диаграммы Ганта.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней переведем в календарные дни.

Таблица 13 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	2	3	4	5
Составление и утверждение задания	5	10.02.16	14.02.16	Руководитель темы, магистрант
Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	8	15.02.16	22.02.16	Магистрант
Выбор направления исследований	8	23.02.16	01.03.16	Руководитель, магистрант
Календарное планирование работ по теме	1	02.03.16	02.03.16	Руководитель, магистрант
Проведение теоретических расчетов и обоснований	10	03.03.16	12.03.16	Магистрант
Приготовление растворов электролита, растворов для травления и обработки поверхности	2	13.03.16	14.03.16	Магистрант

Продолжение таблицы 13				
1	2	3	4	5
Подготовка алюминиевых деталей, заготовок	2	15.03.16	16.03.16	Магистрант
Проведение работ по определению скорость осаждения никеля из различных электролитов	12	17.03.16	28.03.16	Инженер, магистрант
Проведение работ по продлению жизнеспособности электролитов	12	29.03.16	09.04.16	Инженер, магистрант
Проведение работ по химическому никелированию с применением электростимуляции поверхности	12	10.04.16	21.04.16	Инженер, магистрант
Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии	12	22.04.16	03.05.16	Инженер, магистрант
Исследование образцов методом рентгенофазового анализа	12	04.05.16	15.05.16	Инженер, магистрант
Оценка эффективности полученных результатов	3	16.05.16	18.05.16	Руководитель, магистрант
Анализ результатов	3	19.05.16	21.05.16	Руководитель, магистрант
Оформление дипломной работы	10	22.05.16	31.05.16	Руководитель, магистрант

На основе таблицы 13 построим календарный план-график в таблице 14 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Таблица 14 – Календарный план-график проведения НИОКР

Вид работ	Исполнители	T _к , кал. дн	Продолжительность выполнения работ											
			февр		март			апрель			май			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Составление и утверждение задания	Руководитель темы, магистрант	5												
Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Магистрант	8												
Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант	8												
Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант	1												
Проведение теоретических расчетов и обоснований	Магистрант	10												
Приготовление растворов электролита, растворов для травления и обработки поверхности	Магистрант	2												
Подготовка алюминиевых деталей, заготовок	Магистрант	2												
Проведение работ по определению скорости осаждения никеля из различных электролитов	Инженер, магистрант	12												
Проведение работ по продлению жизнеспособности электролитов	Инженер, магистрант	12												
Проведение работ по химическому никелированию с применением электростимуляции поверхности	Инженер, магистрант	12												
Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии	Инженер, магистрант	12												
Исследование образцов методом рентгенофазового анализа	Инженер, магистрант	12												
Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, магистрант	3												
Анализ результатов	Руководитель, магистрант	3												
Оформление дипломной работы	Руководитель, магистрант	10												



– Руководитель



– Инженер



– Магистрант

4.2.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.2.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при исследовании процесса химического никелирования с электростимуляцией поверхности. Для проведения лабораторных исследований приобретаются следующие вещества: алюминиевая фольга, дистиллированная вода, химические вещества необходимые для электролитов, обработки и подготовки алюминия.

Расчет материальных затрат осуществим по следующей формуле:

$$З_{\text{м}} = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m Ц_i \cdot N_{\text{расх}i},$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{\text{расх}i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

$Ц_i$ – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты, необходимые для данного исследования, занесем в таблицу 15.

Таблица 15 – Материальные затраты

Наименование	Ед. Измерения	Количество	Цена за ед. с НДС, руб.	Затраты на материалы, (З _м), руб.
1	2	3	4	5
Алюминиевая фольга	кг	0,5	100	50
Дистиллированная вода	л	300,0	10	3000
Четыреххлористый углерод	л	2,0	173,6	347,2

Продолжение таблицы 15				
1	2	3	4	5
Натрий углекислый	кг	1,0	160	160
Гидрофосфат натрия	кг	1,0	240	240
Гидроксид натрия	кг	1,0	79	79
ОП-10	кг	1,0	100	100
Азотная кислота	л	1,0	120	120
Фтороводородная кислота	л	1,0	330	330
Цинк сернокислый	кг	1,0	140	140
Никель хлористый	кг	1,0	580	580
Натрий гипофосфит	кг	1,0	380	380
Натрий лимоннокислый	кг	1,0	165	165
Аммоний хлористый	кг	1,0	62	62
Аммиак	л	1,0	89	89
Никель сернокислый	кг	1,0	360	360
Тиомочевина	кг	1,0	345	345
Аммоний сернокислый	кг	1,0	140	140
Тетраборат натрия	кг	1,0	165	165
Уксусная кислота	л	1,0	180	180
Ацетат аммония	кг	1,0	210	210
Итого				7242,2

С учетом доставки затраты на материалы составят:

$$З_{\text{м}} = (1 + 0,15) \cdot 7242,2 = 8329 \text{ р}$$

4.2.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по теме диплома. Но в ходе работы все исследования проводились на

имеющемся оборудовании, стоимость которого учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений. Однако амортизируются только приборы и оборудование стоимостью свыше 40 тыс. рублей. Все расчеты сводим в таблицу 16.

Таблица 16 – Расчет бюджета затрат на использование спецоборудования

Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Срок полезного использования, мес	Время пользования, день	Амортизация оборудования за время пользования, руб.
Электронные аналитические весы	118000 [33]	60	40	2622
Термостат жидкостный	90000 [34]	60	40	2000
Потенциостат	50000 [35]	60	40	1112
Электронные весы на 400 г	13016[33]	–	–	13016
Итого	18750			

В ходе исследования была использована различная химическая посуда, стоимость которой указана в таблице 17.

Таблица 17 – Стоимость химической посуды

Наименование	Количество	Цена за ед. с НДС, руб.	Затраты, руб.
Колба коническая 1000 мл	5	240 [37]	1200
Стакан лабораторный 600 мл	8	95 [37]	760
Цилиндр мерный 100 мл	1	60 [37]	60
Цилиндр мерный 10 мл	1	40 [37]	40
Итого	2060		

4.2.3.3 Затраты на электроэнергию

Данный раздел, учитывает количество затраченной электроэнергии в при проведении исследовательской работы.

$$Z_y = Z_{уст} + Z_o$$

Z_y – затраты электроэнергии

$Z_{уст}$ – затраты установки

Z_o – затраты освещения

$$Z_y = \frac{I \cdot U \cdot t \cdot k_{см}}{1000} = \frac{10 \cdot 15 \cdot 100 \cdot 2,7}{1000} = 41 \text{ руб.}$$

$$Z_o = \frac{N \cdot n \cdot t \cdot k_{см}}{1000} = \frac{20 \cdot 24 \cdot 100 \cdot 2,7}{1000} = 130 \text{ руб.}$$

I – сила тока

U – напряжение

N – мощность лампы

n – количество ламп

t – время работы

$k_{см}$ – стоимость одного кВт/ч электроэнергии

$$Z_y = 41 + 130 = 171 \text{ руб.}$$

4.2.3.4 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, занятых выполнением исследования:

Основная заработная плата руководителя, инженера и магистранта, рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

- 1) оклад – определяется предприятием.
- 2) районный коэффициент.

Основная заработная плата работника за месяц рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{о}} \cdot k_{\text{р}},$$

где $З_{\text{о}}$ – оклад в зависимости от занимаемой должности, руб.;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 18).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 19.

Таблица 18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер	Магистрант
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней			
- выходные дни	51	51	51
- праздничные дни	15	15	15
Потери рабочего времени	48	48	48
- отпуск	11	6	6
- невыходы по болезни			
Действительный годовой фонд рабочего времени	240	245	245

Таблица 19 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Разряд	Оклад	k_p	$Z_{м},$ руб	$Z_{дн},$ руб.	$T_p,$ раб. дн.	$Z_{осн},$ руб.
Руководитель	доцент	23264,86	1,3	30244,32	1310,60	30	39318
Инженер		17105,77	1,3	22237,50	943,96	60	56637,6
Магистрант		17105,77	1,3	22237,50	943,96	110	103835,6
Итого $Z_{осн}$							199792

4.2.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определим исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot Z_{осн},$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (ФСС, ПФ, ФФОМС)

Расчет отчисления во внебюджетные фонды предоставим в таблице 20.

Таблица 20 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	39318
Инженер	56637,6
Магистрант	103835,6
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	27,1 %
Итого	54144

4.2.3.6 Бюджет затрат научно-исследовательского проекта

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведено в таблице 21.

Таблица 21 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты НТИ	8329
Затраты на специальное оборудование	18750
Затраты на химическую посуду	2060
Затраты на электроэнергию	171
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	199792
Отчисления во внебюджетные фонды	54144
Бюджет затрат НТИ	283246

Исходя из полученных данных таблицы 21, построена диаграмма распределения бюджета НТИ, рисунок 20.

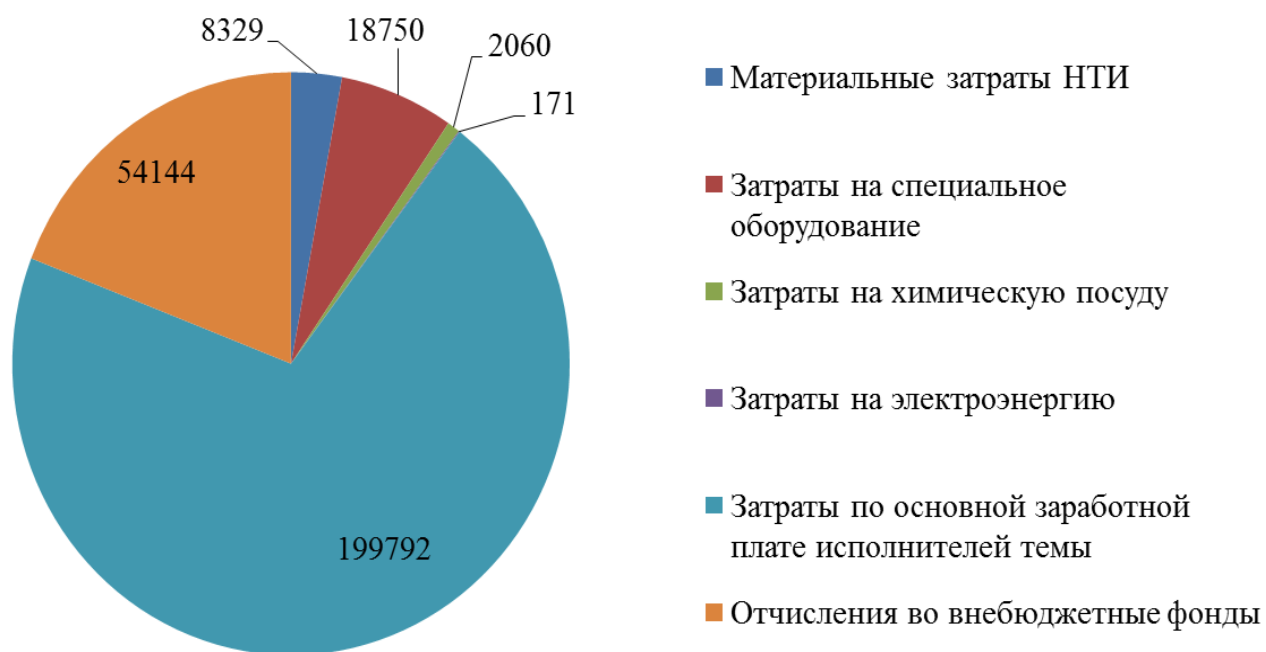


Рисунок 20 – Распределение бюджета НТИ

4.3 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

В данном разделе отражена экономическая эффективность проекта относительно конкурента.

Определение интегрального финансового показателя.

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель для конкурента

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{350000}{500000} = 0,7$$

Интегральный показатель для метода химического никелирования с электростимуляцией поверхности.

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{283246}{500000} = 0,57$$

Исходя из максимально возможного бюджета НТИ, более дешевым будет способ представленный в данной раз работке, так как интегральный финансовый показатель у конкурентной разработке больше. Так же необходимо определить интегральный показатель ресурсоэффективности.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности, представлен в таблице 22.

Таблица 22 – Сравнительная оценка характеристик методов конкурентов и электрохимического способа

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Химическое никелирование с электростимуляцией поверхности, I_{p-ucn1}	Конкурентная разработка, I_{p-ucn2}
Способствует росту производительности труда	0,15	5	3
Простота технологического оформления	0,2	3	3
Энергосбережение	0,1	5	3
Надежность	0,3	5	5
Низкая материалоемкость	0,25	5	3
Итого	1	4,6	3,6

Интегральный показатель эффективности

$$I_{ucn} = \frac{I_{p-ucn1}}{I_{финр}} = \frac{4,6}{0,57} = 8,0$$

$$I_{ucn} = \frac{I_{p-ucn2}}{I_{финр}} = \frac{3,6}{0,7} = 5,1$$

Зная интегральные показатели эффективности, можно рассчитать экономическую эффективность исследования по отношению к конкуренту.

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{ucn1}}{I_{ucn2}} = \frac{8,5}{5,1} = 1,6$$

Экономическая эффективность метода химического никелирования с электростимуляцией поверхности в 1,6 раза экономичнее по отношению к конкуренту, следовательно, исходя из расчетов, данное исследование целесообразно проводить.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна

Институт	физики высоких технологий	Кафедра	общей химии и химической технологии
Уровень образования	магистратура	Направление подготовки	18.04.01 «Химическая технология»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	В работе рассматривается процесс химического никелирования деталей из алюминиевых сплавов. Данная технология может применяться в военной промышленности для защиты различных деталей от коррозии, воздействия внешней среды и электроимпульсов
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность	1.1 Идентификация вредных и опасных факторов 1.2 Анализ вредных факторов 1.3 Анализ опасных факторов
2. Экологическая безопасность	2.1 Анализ возможного влияния объекта исследования на окружающую среду 2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований 3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	О.Б. Назаренко	Д.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Алексенко Инна Андреевна		

5 Социальная ответственность

В данной работе производится исследование процесса химического никелирования алюминиевых деталей с применением электростимуляции поверхности для получения толстослойных покрытий. Работы проводили на базе Национального исследовательского Томского политехнического университета в лаборатории кафедры общей химической технологии 19 корпус 138 аудитория.

Химическая лаборатория имеет энергоснабжение, подводку горячей и холодной воды. Стены лаборатории покрашены масляной краской, потолок – клеевой краской, пол покрыт плиткой, имеется электрическая сигнализация. В помещении лаборатории создано искусственное и естественное освещение, освещение в вытяжных шкафах выполнено во взрывобезопасном исполнении. Приточно-вытяжная вентиляция в лаборатории выполнена из антикоррозионных материалов. Рабочие столы и вытяжные шкафы покрыты несгораемым материалом, стойким к воздействию кислот и щелочей.

Исследование производится с использованием электрооборудования и химических соединений, что создает необходимость разработки комплекса мероприятий технического, организационного, режимного и правового характера, минимизирующих негативные последствия с точки зрения безопасности для работников, общества и окружающей среды.

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Идентификация вредных и опасных факторов

Изучение процесса химического никелирования алюминиевых деталей не возможно без проявления опасных и вредных факторов в рабочей зоне. Следовательно, необходимо осуществление комплекса мер по предупреждению и уменьшению воздействия опасных и вредных производственных факторов.

Для целостного представления обо всех вредных факторах, выявленных в процессе работы, составим таблицу (таблица 23).

Таблица 23 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по исследованию процесса химического никелирования

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Выполнение экспериментальной исследовательской части (температуры 0 – 80 °С)	1. Повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны; 2. Недостаточная освещенность рабочей зоны; 3. Утечки токсичных и вредных веществ в атмосферу	1. Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов; 2. Электрический ток; 3. Механическое травмирование	ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ [15] ГОСТ 12.0.003-74 [16]

5.1.2 Анализ вредных факторов

Анализируя факторы рабочей зоны на предмет вредных проявлений, можно выделить ряд опасностей для жизни сотрудников лаборатории. В данном исследовании к факторам рабочей зоны относятся производственные метеоусловия, производственное освещение, вредные вещества.

5.1.2.1 Микроклимат помещений

Микроклимат помещений – климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха [17].

При исследовании скорости процесса химического никелирования для поддержания температуры используется термостат, который непосредственно влияет на температурный режим работы. В следствии, испарения воды, увеличивается влажность воздуха и температура в помещении. При данных условиях возможно перегревание организма, головные боли, ухудшение внимания, а также быстрая утомляемость.

Существуют необходимые условия, при которых возможно проведение работ, относящихся к легкой категории, производимых сидя, стоя или связанные с ходьбой, но не требующих систематического физического напряжения или поднятия и переноса тяжестей – это средняя температура воздуха 22 °С, относительная влажность воздуха 55 %, скорость движения воздуха 0,1 м/с (СанПиН 2.2.2.542-96). При проведении исследовательской работы было установлено, что испарение воды нагревает воздух в рабочей зоне до 28 °С, а относительная влажность воздуха составляет 75 %. Наличие данных требований создает необходимость установки в лаборатории дополнительного оборудования для контроля температуры и отвода воздуха, данным оборудованием может служить кондиционер или вытяжка.

5.1.2.2 Освещение помещения

При исследовании электрохимического окисления установками следует соблюдать необходимый режим освещения для более полного контроля над процессами и меньшей утомляемости персонала. Расчет требуемой освещенности проводится согласно СП 52.13330.2011 «Естественное и искусственное освещение». В таблице 24 указаны общие параметры рабочего помещения.

Таблица 24 – Параметры рабочего помещения

Наименование параметра	Обозначение	Значение
Длина	A	7 м
Ширина	B	4 м
Высота	H	3 м
Высота рабочей поверхности	$h_{p.п.}$	0,9 м
Требуемая освещенность	E	300лк
Коэффициент отражения: стен потолка	R_c $R_{п.}$	50% 50%
Коэффициент запаса	K	1,5
Коэффициент неравномерности освещения	Z	1,1

Выбираем светильники типа ШОД с интегральным критерием оптимальности расположения светильников $\lambda = 1,2$.

Принимаем $h_c = 0,3$ м и получаем $h = 3 - 0,3 - 0,9 = 1,8$ м.

Расстояние между соседними светильниками и от светильника до стены находим по формулам:

$$L = \lambda h = 1,2 \cdot 1,8 = 2,16 \text{ м}$$

$$L/3 = 2,16/3 = 0,72 \text{ м}$$

Размещаем светильники в три ряда. В каждый ряд можно установить 6 светильников типа ШОД мощностью 40 Вт (с длиной 1,228 м), при этом расстояние между светильниками в ряду составит 0,5 м. Изображаем в масштабе план помещения и размещаем светильники. Учитывая, что в каждом светильнике установлено 2 лампы, общее число ламп в помещении лаборатории $N=12$ штук. План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами представлен на рисунке 21.

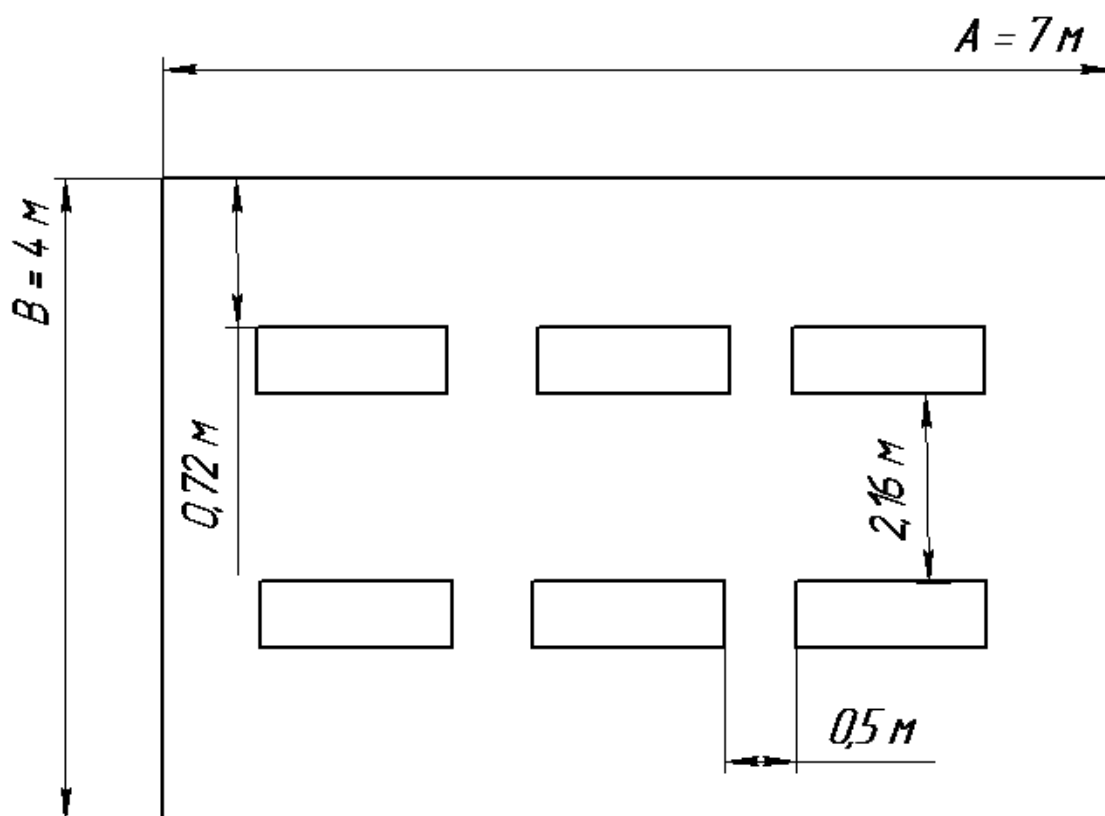


Рисунок 21 – План помещения и размещения светильников

Находим индекс помещения по формуле:

$$I = S / h \cdot (A + B) = 28 / 1,8 \cdot (7 + 4) = 1,41$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 46 \%$

Световой поток лампы в таком случае равен:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot k \cdot z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 28 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,46} = 2511 \text{ лм}$$

Выбираем ближайшую стандартную лампу – ЛБ 40 Вт с потоком 2800 лм.

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{станд}} - \Phi_{\text{расч}}}{\Phi_{\text{станд}}} 100\% \leq +20\%$$

Получаем

$$-10\% \leq 10,3\% \leq +20\%$$

Электрическая мощность осветительной установки:

$$P = 12 \cdot 40 = 480 \text{ Вт}$$

5.1.2.3 Вредные вещества

Процесс химического никелирования включает в себя стадии подготовки алюминиевой детали (обработка поверхности в органических растворителях, неорганических растворах, травление в кислотах), а также приготовление электролитов химического никелирования. Для проведения одного цикла процесса используется множество химических веществ. Все химические вещества, используемые в исследовании, по [15] относятся к опасным.

Таблица 25 – Вещества используемы для подготовки поверхности и осуществлению процесса химического никелирования

Наименование химического вещества	Класс опасности	Величина ПДК, мг/м ³
Четыреххлористый углерод	II	20
Натрий углекислый [18]	III	2
Гидрофосфат натрия [19]	IV	10
Гидроксид натрия [20]	II	0,5
ОП-10 [21]	III	1,5
Азотная кислота	III	2
Фтороводородная кислота [22]	I	0,5
Цинк сернокислый [23]	II	0,008
Никель хлористый [23]	I	0,005
Натрий гипофосфит [24]	IV	0,1
Натрий лимоннокислый [19]	III	5
Аммоний хлористый	III	10
Аммиак	IV	20
Никель сернокислый	I	0,05
Тиомочевина [25]	II	0,3
Аммоний сернокислый [19]	III	10
Тетраборат натрия	III	10
Уксусная кислота	III	5

Обязательным условием безопасной работы с химическими веществами является знание класса опасности всех реактивов и растворителей, с которыми приходится иметь дело при повседневной работе, знание особенностей их токсического действия, основных мер профилактики отравлений, симптомов отравления и способов оказания первой помощи при отравлениях. Перед началом работы с новыми, незнакомыми веществами следует не только изучить их химические и физические свойства, но и обязательно ознакомиться по справочным изданиям, с их токсическим действием и с гигиеническими нормативами.

При работе с химическими веществами следует предотвратить возможность их проникновения в организм человека, через легкие, кожу и через рот. Попадание мелких частиц различных веществ могут вызывать: пневмосклероз, астмоидных бронхитов с бронхоэктазами, а также карнификации отдельных участков легких.

В условиях периодического воздействия химических веществ у работников лаборатории могут быть зафиксированы следующие симптомы: головные боли, боли в грудной клетке и эпигастральной областях, хроническое воспаление слизистой носа, язвы на слизистых, а также конъюнктивиты и кератиты. В приготовлении растворов используется кристаллические вещества, которые могут попадать в организм при дыхании в виде кристаллов, вызывая ряд особых симптомокомплексных осложнений [26].

В процессе никелирования могут выделяться различные газообразные вещества, такие как хлор, водород, аммиак, пары уксусной кислоты. При длительной работе с у работающих наблюдаются желудочно-кишечные расстройства, головные боли, бессонница, анемия, следовательно возникает острая необходимость соблюдения норм предельно допустимых концентраций веществ в рабочей зоне (таблица 25).

Практически все химические вещества в той или иной степени ядовиты, а многие из них – огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому при работе в лаборатории необходимо соблюдать определенные правила техники

безопасности. Обычно характер мер предосторожности, обеспечивающих безопасность выполнения данного эксперимента, зависит от вида работы. Однако существуют общие правила, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории. К ним относятся следующие:

1. В химических лабораториях нельзя работать при плохом самочувствии, в болезненном состоянии, а также при сильной усталости.

2. Каждый приступающий к работе в лаборатории должен иметь в личном пользовании рабочий халат из хлопчатобумажной ткани, средства индивидуальной защиты кожи рук, глаз и органов дыхания.

3. На рабочем месте должны находиться только необходимые для выполнения конкретной работы реактивы, приборы и оборудование.

4. Емкости с реактивами должны быть снабжены надежно наклеенными этикетками с разборчивыми надписями, где указаны название соединения и его химическая формула. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

5. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты: огнетушители, ящики с песком, асбестовое или войлочное одеяло и аптечка с медикаментами, необходимыми для оказания первой помощи.

6. Работу необходимо проводить аккуратно, следя за тем, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие из них действуют раздражающе на кожу и слизистые оболочки.

7. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Испытывать вещества на запах можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая их полной грудью.

8. При нагревании жидкостей и твердых веществ в пробирках и колбах надо следить за тем, чтобы отверстия сосудов были направлены в сторону от себя и других работающих. Нельзя заглядывать сверху в открытые нагреваемые сосуды во избежание поражения при неожиданном выбросе горячей массы.

9. Запрещается оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы, газовые горелки.

10. Перед уходом из лаборатории следует убедиться, что на каждом рабочем столе и в вытяжных шкафах отключены вода и электрические приборы, перекрыты газовые линии, в смонтированных приборах закончились все химические процессы, а из водяных холодильников слита вода.

К коллективным средствам защиты в лаборатории можно отнести приточно-вытяжную вентиляцию и вытяжные шкафы.

Работникам лаборатории необходимо использовать индивидуальные средства защиты: фильтрующие противогазы марки В, резиновые перчатки, обувь и передники [27], также возможно применение респираторов типа «Лепесток» или «Астра – 2» [26].

5.1.3 Анализ опасных факторов

К опасным факторам в химической лаборатории относятся механическое и термическое травмирование, электробезопасность.

В работе использовалось электрооборудование необходимое для осуществления экспериментов:

- Весы аналитические WA-21
- Весы ВСТ 150
- Термостат ИТ 2/85
- Потенциостат П-5848

5.1.3.1 Термическое травмирование

Термическое травмирование связано с использованием в исследовательской работе термостата. Верхняя часть корпуса прибора сильно разогревается. Температура внутри 80 – 85 °С. При работе идет сильное

испарение воды, следовательно, возможно получение термических ожогов кожи различной степени тяжести. При работе с термостатом необходимо использовать индивидуальные средства защиты – термостойкие перчатки и одежду.

5.1.3.2 Электрический ток

Воздействие тока на организм человека несет необратимые последствия. Поражение тела электрическим током может привести к обугливанию кожи, поражению внутренних органов, нарушению работы нервной системы и летальному исходу.

При работе с потенциостатом необходимо соблюдать правила техники безопасности. Конструкция установки позволяет не допускать поражение человека электрическим током. Все провода и токоведущие части покрыты изоляционным слоем. Однако места крепления электродов не изолированы, что создает необходимость применение средств коллективной индивидуальной защиты, таких как ограждение рабочего места с установкой знаков безопасности, а также использование диэлектрических перчаток, резиновых ковриков и обуви.

Данные действия позволят сократить опасное проявление воздействия электрического тока, что способствует обеспечению безопасности труда работников лаборатории.

5.1.3.3 Механическое травмирование

Механическое травмирование возможно при использовании в работе стеклянной посуды и приборов из стекла.

К средствам индивидуальной защиты (СИЗ) от механических травм относятся защитные очки, маска, одежда специальная защитная от

механических воздействий и общих производственных загрязнений, средства индивидуальной защиты рук от механических воздействий [27].

5.2 Охрана окружающей среды

Для систематизации вредных факторов, влияющих на окружающую среду и мероприятий по их устранению, выполненных в данной работе, составим таблицу (Таблица 26).

Таблица 26 – Вредные воздействия на окружающую среду и природоохранные мероприятия при синтезе арендиазоний алкилбензолсульфонатов и исследовании их реакционной способности в важнейших органических превращениях

Природные ресурсы и компоненты окружающей среды	Вредные воздействия	Природоохранные мероприятия
Воздушная среда	Выбросы вредных веществ при выполнении экспериментальной работы	Работа в вытяжном шкафу при включенной вентиляции, обеспечение герметичности тары и установки
Вода и водные ресурсы	Химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в хозяйственно-бытовую канализацию	Организации раздельного сбора и хранения неорганических и органических отходов, регенерация растворителей
Земля и земельные ресурсы	Загрязнение почвы химреагентами	Хранение

Все работы, выполненные в процессе химического никелирования, проводились в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. При этом условии, технологический воздух, содержащий пары и газы вредных веществ при работе вентиляторов, не попадает непосредственно в атмосферу, а

предварительно проходит систему фильтров. Также обеспечивалась герметичность установок, работающих при повышенной температуре и с летучими веществами, сосуда, с летучими веществами плотно укупоривались и хранились под тягой.

При проектировании, строительстве, реконструкции производств необходимо учитывать наличие очистных сооружений для отходящего паров различных веществ (ГН 2.1.6.695-98). На производстве необходимо использовать фильтры кассетного типа модели [28].

Вредные жидкости сливали в специально отведенные емкости для слива, которые затем обезвреживаются.

Твердые отходы в виде бытового мусора (части алюмелевой фольги), выбрасывали в урну.

Принятые в выпускной квалификационной работе технические и организационные решения, планируемые природоохранные мероприятия достаточны для соблюдения экологической безопасности. При соблюдении правил работы в лаборатории, правил сбора, использования и размещения опасных отходов, исследовательская работа не окажет негативного воздействия на окружающую среду

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В химической лаборатории при исследовании процесса химического никелирования алюминиевых деталей возможно возникновение взрыва и пожара, вследствие работы с неисправными электрическими установками или неправильного заземления установки.

При неисправной приточно-вытяжной вентиляции возможно массовое отравление ядовитыми парами химических веществ людей, находящихся в помещении лаборатории.

В основе чрезвычайной ситуации могут лежать как технические причины, так и человеческий фактор. Для того чтобы избежать возникновения

аварии, необходимо знать физико-химические свойства веществ, с которыми будет производиться работа, выполнять работы строго по методике, не покидать рабочее место, оставляя без присмотра включенные нагревательные приборы, то есть действовать строго согласно инструкции по охране труда и пожарной безопасности.

Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан [29]:

а) немедленно вызвать пожарную часть по телефону или пожарному извещателю;

б) принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара – отключить электроэнергию, остановить системы вентиляции в аварийном и смежных с ним помещениях, основываясь на специфике возгорания, воспользоваться огнетушителем, асбестовым одеялом, водой, песком;

в) вызвать к месту пожара руководящее лицо.

При выбросе вредных химических веществ и продуктов реакции химического никелирования необходимо сделать следующие действия:

а) эвакуировать персонал из здания;

б) сообщить в министерство по чрезвычайным ситуациям;

в) оповестить население.

Соблюдение всех вышеперечисленных требований позволит максимально снизить риски возникновения или развития чрезвычайных ситуаций на рабочем месте и уберечь предприятие от затрат на ремонт оборудования.

5.4 Правовые вопросы обеспечения безопасности

Основные правовые гарантии в части обеспечения производственной безопасности регламентирует законодательство о труде. Оно включает в себя ряд законов, основными из которых являются:

- Федеральный закон “Об основах охраны труда в РФ”;
- Трудовой кодекс Российской Федерации.

К нормативно – технической документации относятся следующие документы:

- система стандартов безопасности труда (ССБТ) Госстандарта России;
- гигиенические нормативы (ГН), санитарные нормы (СН) и санитарные правила и нормы (СанПиН) Минздрава России;
- общедоверальные нормативные документы (ОНД) Министерства природных ресурсов РФ;
- система стандартов “Безопасность в чрезвычайных ситуациях”.

Рабочее место в лаборатории, следует оснащать так, чтобы существовала возможность быстрой эвакуации персонала в случае ЧС. Общий рубильник управления электропитанием, следует располагать так, чтобы обеспечить легкий доступ к нему, при работе в любой части лаборатории.

Режим работы должен включать установленные руководством предприятия совместно с органами здравоохранения перерывы в работе [30]. Наличие перерывов в работе необходимо для снижения утомляемости и улучшения процесса работы у персонала.

Оснащение лаборатории должно включать в себя систему вентиляции (кондиционеры, вытяжка) для обеспечения необходимой частоты воздуха, сокращения числа вредных веществ и контроля температуры, а также СИЗ по числу работников. Каждый СИЗ должен содержать: фильтрующие противогазы марки В [16], резиновые перчатки и обувь, специальную одежду.

Выводы

1. Проведено исследование по продлению срока использования электролитов химического никелирования. Отмечено, что при добавлении никеля и гипофосфита средняя скорость осаждения снижается незначительно, в случае корректировки по гипофосфиту происходит большее снижение скорости осаждения.

2. При корректировке по двум веществам выработка электролита по никелю составляет 15 – 20 %, а при корректировке только гипофосфитом – 40 – 50 %, что уменьшает количество никеля в отходах и позволяет рационально использовать его соли.

3. Исследовано влияние цинкового подслоя на химическое никелирование. Установлено, что цинковая пленка на алюминиевых деталях за счет своего отрицательного потенциала обеспечивает электрохимическое осаждение контактного никеля, на котором развивается химическое осаждение никеля.

4. Изучено влияние контактного потенциала на активацию затухающего процесса никелирования. При соприкосновении активатора (алюминиевая фольга с подслоем цинка) с поверхностью покрываемой детали с никелевым слоем, происходит сдвиг электрохимического потенциала поверхности в отрицательную сторону на 0,35 – 0,46 В, что способствует возобновлению химического никелирования.

5. Электрохимическое изучение механизма химического никелирования позволило установить, что лимитирующей диффузионной стадией процесса является окисление гипофосфита.

6. Установлен ток обмена анодной и катодной стадий химического никелирования в сульфатном электролите (равный $\lg i = -2,3$, $i = \text{А/см}^2$). Скорость химического никелирования, вычислена по току обмена 6,2 мкм/ч, практически совпадает с многократно измеренной весовым методом (6 – 7 мкм/ч).

7. Изучено наложение катодного электрохимического осаждения никеля на химическое, и выявлено влияние смещения потенциала электрода в катодную область на скорость осаждения, состав и структура покрытия.

8. Установлено, что со сдвигом потенциала от стационарного значения на $-0,03$ В происходит снижение содержания фосфора в никелевом покрытии с $6,55\%$ до $1,52\%$, а при дальнейшем сдвиге до $-0,05$ В и $-0,08$ В происходит увеличение содержания фосфора до $3,68$ и $4,35\%$ соответственно за счет прямого электрохимического восстановления гипофосфита.

9. С помощью сканирующего электронного микроскопа изучена морфология никелевого покрытия. Установлено, что химическое никелирование обеспечивает получение плотного мелкозернистого покрытия с размером зерна в 2 мкм.

10. При совмещении химического покрытия с электрохимическим происходит образование бугристых структур также мелкозернистого строения. При этом с увеличением катодной поляризации размер бугристых структур возрастает.

11. Исследована, методом рентгенофазового анализа, структура никелевых покрытий, полученных химическим никелированием и с наложением катодной поляризации, показало наличие α -Ni и гексагонального никеля. Фазы фосфитов никеля не обнаружено.

Список публикаций

1. Алексенко И. А. Исследование динамики осаждения химического никеля на алюминиевую поверхность // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию Победы советского народа над фашистской Германией, Томск, 6-10 Апреля 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015 – Т. 2 – С. 241–243.

2. Алексенко И.А., Налесник О.И Влияние способов корректировки электролита никелирования на скорость осаждения покрытия и степень использования никелевой соли // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов V Всерос. конф. – Чебоксары: ООО «Издательский дом «ПЕГАС», 2015. – С. 89–90.

3. Алексеенко И.А. Химическое никелирование деталей из алюминия с поверхности электро // Химия и химическая инженерия в XXI веке: Труды XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулева, посвященные 120-летию Томска политехнический университет (Томск, 17-20 мая 2016) Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. - 644 с. С. 36-37.

Список использованных источников

1. Симунова С.С. Химическое никелирование алюминиевых сплавов. Автореферат. – Иваново, 1997
2. Мальцев М. В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов. //Металлургия, 1971 – 364 с.
3. Дудкина В. В., Адгезионная прочность никелевых и цинковых покрытий с медной основой, электроосажденных в условиях внешней стимуляции лазерным излучением. – 2013.
4. Технология конструкционных материалов: Учебник для вузов / Под ред. Ю. М. Барона. //СПб.: Питер, 2012 – 512 с.
5. Смирягин А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы. //Рипол Классик, 2013 – 560 с.
6. Никандрова Л. И. Химические способы получения металлических покрытий //Б-чка гальванотехника. Вып. 9. – 1971.
7. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. // Изд-во Академии наук СССР, 1960.
8. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. //М.: Металлургия, 1985 – 288 с.
9. Коротин А. И. Технология нанесения гальванических покрытий: Учеб. пособие для сред. проф.-техн. училищ. //М.: Высшая школа, 1984 – 200с.
10. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению // М.: Техносфера. – 2006. – 216 с.
11. Лобанов С.А. Практические советы гальванику. // Л.: Машиностроение. – 1983. – 248 с.
12. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Потенциостат П-5848. // Фабрика «Полеспечать» Госкомиздата БССР. Гомпель. – 1973. – 96 с.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. – технолог. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп.// М.: Высш. шк. , 1984. – 519 с.

14. Никольский Б.П. (ред) Справочник химика. Том 3 (Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы). // М.: Химия, 1965 – 1008 с.
15. ГОСТ 12.1.005-88 (с изм. №1 от 2000 г.). ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 71 с.;
16. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 3 с.;
17. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Гайсин Л.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 1. Учебное пособие / М.: Высш.шк. – 2002. – 688 с.
18. ГОСТ 83-79. Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия.
19. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.
20. ГОСТ 4328-78. Реактивы. Натрий гидроокись. Технические условия.
21. ГОСТ 8433-81. Вещество вспомогательное ОП-7 и ОП-10. Технические условия.
22. ГОСТ 10484-78. Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия.
23. ГН 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
24. ГОСТ 200-76. Реактивы. Натрий фосфороватистокислый 1-водный. Технические условия.
25. ГОСТ 6344-73. Реактивы. Тиомочевина. Технические условия.
26. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Гайсин Л.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 2. Учебное пособие / М.: Высш.шк. – 2002. – 688 с.
27. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты» (ТР ТС 019/2011), принятый решением

Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 878 «О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты», вступает в силу с 1 июня 2012 г.

28. ПрофГруппИнжиниринг [Электронный ресурс] / URL: <http://www.filtrpro.ru/index.php/filtry-dlya-ochistki-vozdukha> (дата обращения 27.05.2014)

29. Инструкция по охране труда при работе в химической лаборатории ИОТ-003-10.

30. Трудовой кодекс Российской Федерации.

Приложение А

Раздел 3

Результаты проведенного исследования (Results of the Study)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Алексенко И. А.		

Консультант кафедры ОХХТ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Усольцева Н.В.			

Консультант-лингвист кафедры ИЯПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н.		

A Results of the Study

Electroless nickel plating has been known for over 100 years. It has come into widespread use due to properties of a coating. This graduation thesis is based on a study of the existing technology used by the Research Institute of Semiconductor Devices, JSC.

After getting acquainted with the electroless nickel plating of aluminum parts, including preparation and implementation of this process, the program was developed aimed at studying different effects on a rate of nickel deposition from different electrolytes and properties of their coatings.

A.1 Effect of Adjustments on the Nickel Deposition Rate and Service Life of an Electrolyte

First of all, the possibility of extending the service life of electrolytes was decided to study by adjusting the basic components.

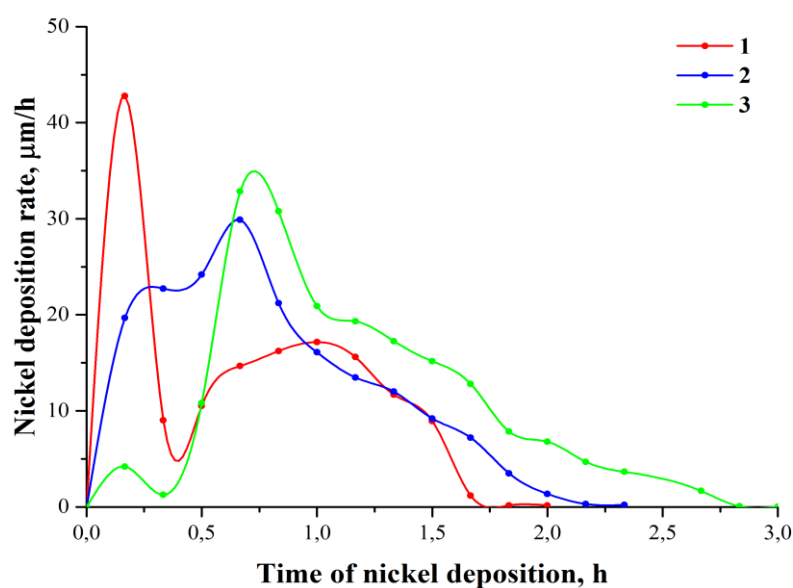


Figure A.1 – Time dependence of the rate of nickel deposition from electroless nickel plating solutions

Electroless nickel plating electrolytes are featured by the fact that the rate of nickel deposition on a metal base varies during the process. Fig. A.1 shows the time dependence of the rate of nickel deposition from electroless nickel plating solutions.

The rate of nickel deposition was studied from electroless nickel plating solutions and the same behavior of all electrolytes was found: rapid growth of the deposition rate to maximum followed by a decrease in the deposition rate until the completion of the process. However, the electrolyte 1 shows a significant decline after growth, which leads to almost complete stop of the nickel-plating process. As a result, some special measures are required in order to resume the process. Electrolytes No. 2 and 3 are free of this disadvantage. Deposition rates for these electrolytes are similar.

It was also noted that each electrolyte may have a certain service life. After a time, the basic components involved in the electroless nickel plating process (nickel salt and sodium hypophosphite) are exhausted. The service life of an electrolyte was assumed to extend by stopping the plating process at the deposition rate of 8 – 10 $\mu\text{m/h}$ and adjusting the composition of an electrolyte. This would make it possible to deposit thick nickel layers and repeatedly use a solution.

The adjustment was decided to be made by two ways: The first way is to stop the process at the deposition rate of 8 – 10 $\mu\text{m/h}$ and add a required amount (according to the analysis conducted by the method [6]) of nickel salt and sodium hypophosphite. The second way is to adjust a solution only through sodium hypophosphite.

Figs. A.2 and A.3 show the time dependence of the rate of nickel deposition from electroless nickel plating solutions. Each adjustment point is marked with a vertical dot and dash line of the respective color for each electrolyte.

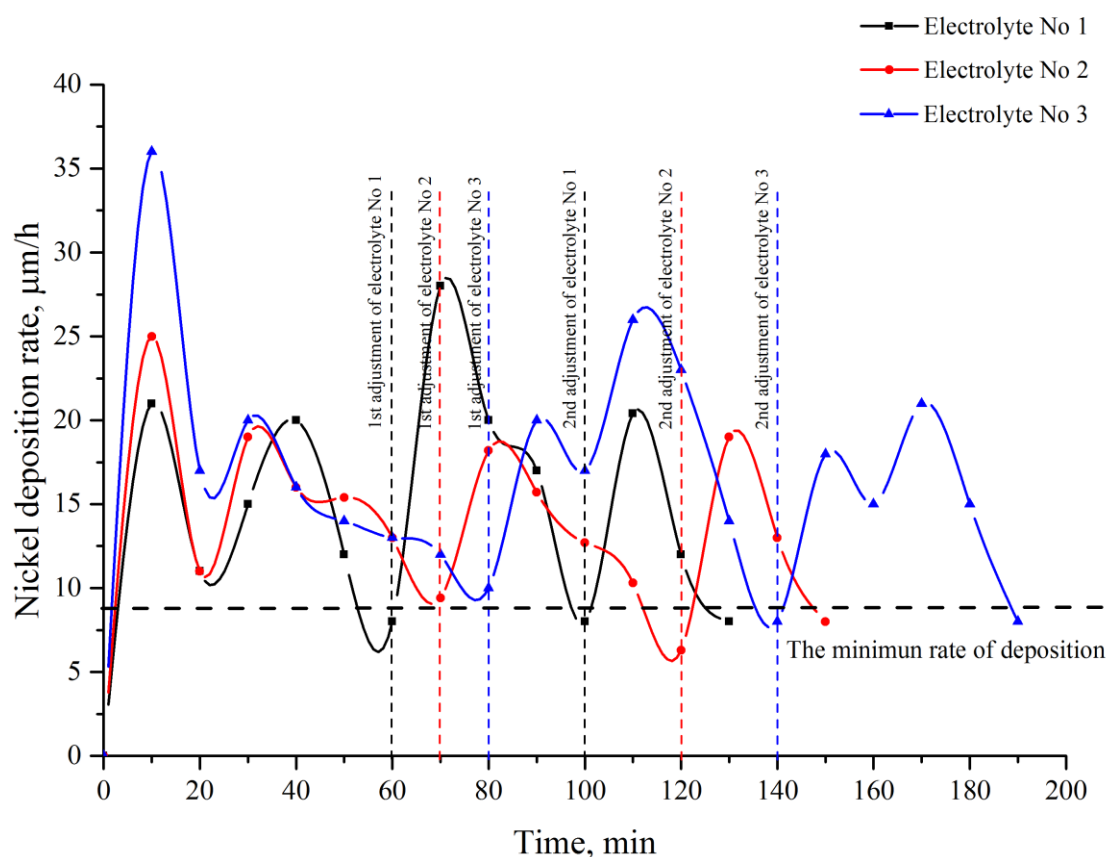


Figure A.2 – Time dependence of nickel deposition rate from electrolyte solutions with adjusted nickel and sodium hypophosphite

With the addition of nickel and hypophosphite, the average deposition rate decreases insignificantly. Time of deposition for all electrolytes is reduced on average by 20 minutes after the first adjustment and by 10 minutes after the second adjustment. After the third deposition, the contents of the basic components was determined in the solution. When both nickel salt and sodium hypophosphite are adjusted, an electrolyte is exhausted by 15 – 20% in terms of nickel. Therefore, there may be excessive consumption of nickel salt, which is inappropriate from a resource-saving point of view.

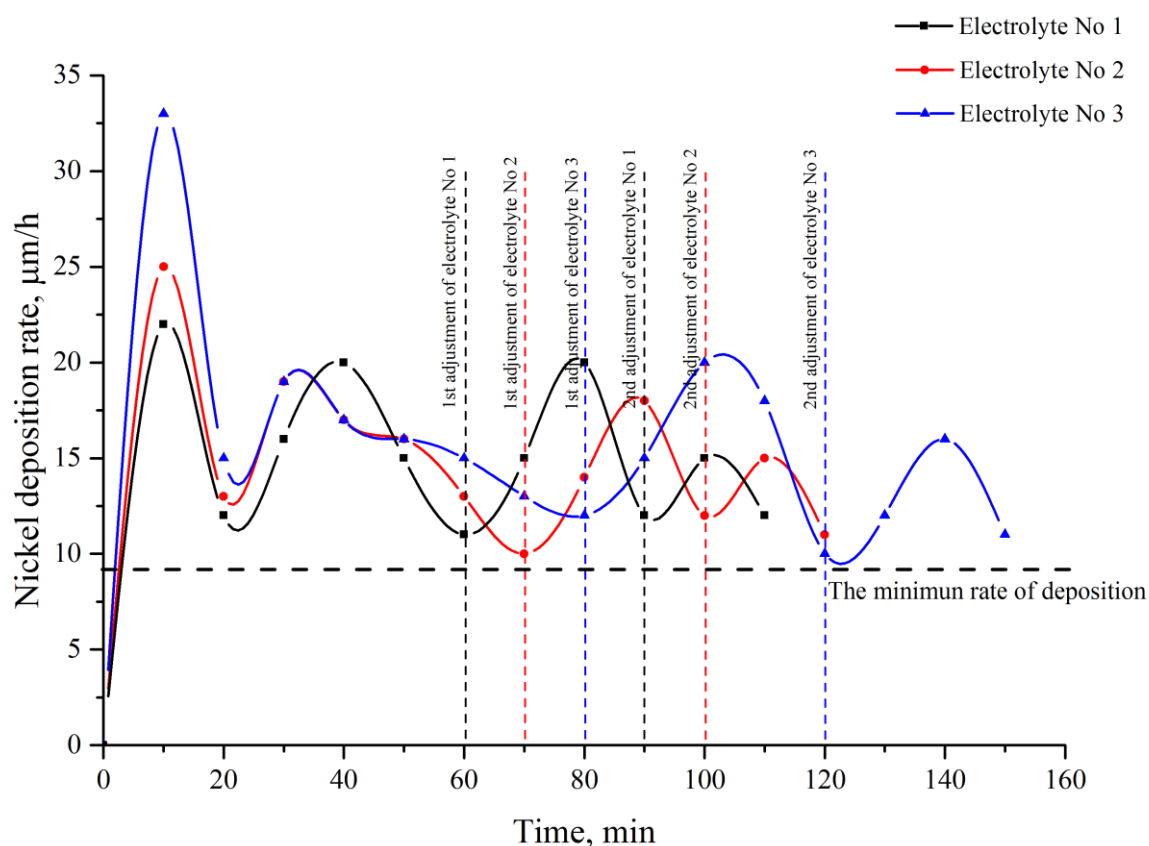


Figure A.3 – Time dependence of nickel deposition rate from electrolyte solutions with adjusted sodium hypophosphite

When sodium hypophosphite is adjusted, the deposition rate is reduced to a greater extent. After the first adjustment, time of deposition was reduced by half. After the second adjustment, the deposition process from all electrolytes lasted 20 – 30 minutes. After the third deposition, concentrations of the basic components were also determined in the exhausted electrolyte. When only hypophosphite is adjusted, the electrolyte is exhausted by 40 – 50%. This reduces the loss of nickel with the exhausted electrolyte and allows the efficient use of its salts.

The study suggests that it is reasonable to adjust only hypophosphite, if the deposition rate is neglected. The adjustments was found to maintain the nickel deposition rate and produce thicker layers.

A.2 Effect of Potential Shift on the Electroless Nickel Plating Process

Due to the fact that the nickel plating process completely stopped with the electrolyte 1, the effects of zincate treatment and potential shift on the activation of electroless nickel plating were studied. A change in the electrochemical potential was analyzed during the nickel plating process using the SCH-4313 digital device.

A.2.1 Role of a Zinc Undercoat in Electroless Nickel Plating of Aluminum Parts

Many publications [1, 6, 7, 9, 10] note that a zinc film should be applied to the aluminum surface instead of a natural oxide film.

When using an alkaline zincate electrolyte, zinc is deposited on a renewed (etched) aluminum surface. The next step of electroless nickel plating is to ensure reliable tight contact of a nickel coating with the base.

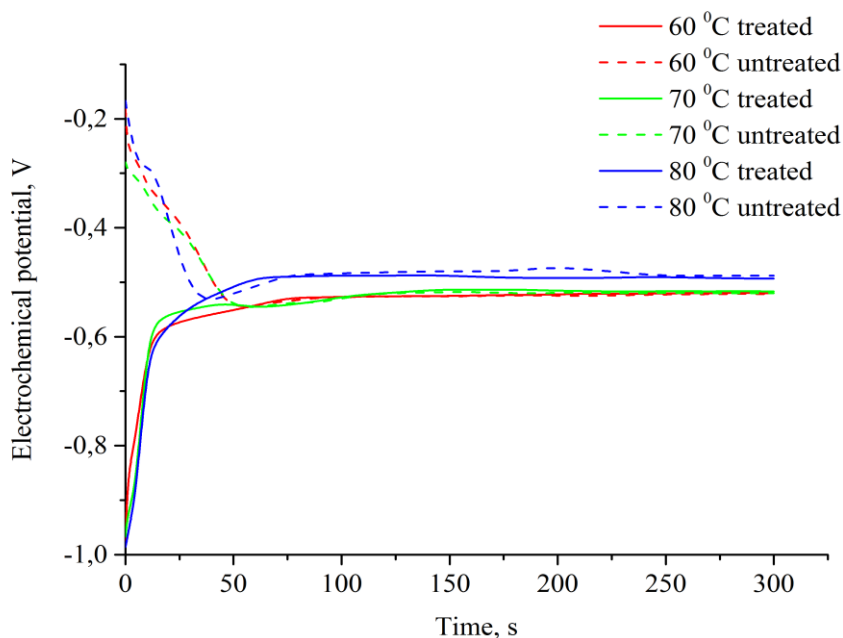


Figure A.4 – Effect of the zincate treatment on electroless nickel plating of aluminum surfaces

During the electroless nickel plating process, the potential of the aluminum base was monitored with and without a zinc film after the immersion of it in the treatment solution.

Fig. A.4 shows that the electroless nickel deposition comes to a steady state within 1 – 2 minutes in both cases. The difference is that nickel plating of untreated aluminum surfaces is accompanied by the potential drop from -0.2 V to -0.53 V. When a zincate film is used, the potential grows from -0.98 V to -0.53 V, which activates the nickel deposition process. When nickel is deposited on the aluminum base with a zinc film, an active gas release takes place. This means that the process rate is rather high. In case of a pure aluminum surface, gas release is insignificant. Therefore, the deposition rate is low.

When the surface is treated, the coating is better bonded to the base.

Therefore, due to its negative potential, the zinc film on aluminum parts ensures the electrochemical deposition of contact nickel. The further electroless deposition occurs on a formed nickel undercoat.

A.2.2 Effect of a Contact Potential on the Activation of the Decaying Deposition Process

When studying the rate of nickel deposition from electroless nickel plating solutions, it was noted that, in case of electrolyte No. 1, the nickel deposition process completely stopped after 5 – 15 minutes. We followed the production procedure to resume the process. Due to this, the deposition process continued. Fig. A.5 shows a change in the potential of an aluminum sample under the effect of the contact potential during the electroless nickel plating process.

The electrochemical potential on the base surface falls from -1 to -0.6 within the first minute of nickel deposition. After that, the potential becomes constant. After 5 minutes, the nickel deposition process stops. With the addition of a catalyst (aluminum foil with a zinc film), the electrochemical potential decreases

from -0.6 to -0.85 . Therefore, the potential becomes approximately equal to the initial potential of the surface, which allows the process to be started.

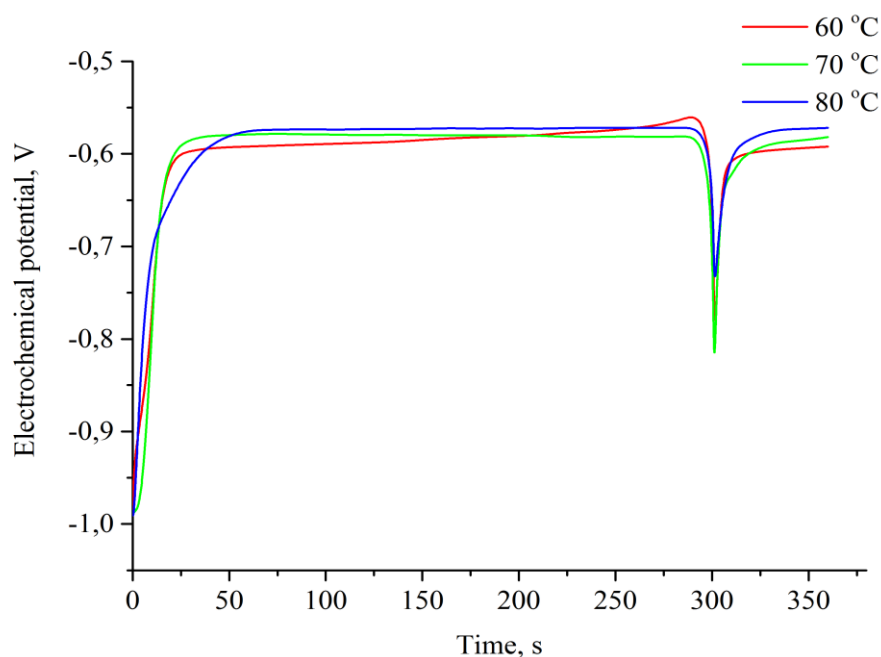


Figure A.5 – Effects of the contact potential on the electrochemical potential in the nickel plating process

We noted that this effect allowed us to resume the electroless nickel plating process. Then the electrochemical potential was assumed to be shifted using current. This may significantly increase the nickel deposition rate and reduce time of the process.

A.3 Electrochemical Study of Electroless Nickel Plating Stages

The electroless nickel plating process is based on the reduction of nickel ions by hypophosphite in aqueous solutions. Thus, the mechanism of reactions associated with electroless nickel plating is of electrochemical nature and characterized by equal currents of oxidation and reduction processes (exchange current).

Cathodic and anodic stages of electroless nickel plating were studied in electrolytes based on the electrolyte No 1. The anodic stage was studied in the sodium hypophosphite solution without additives, while the cathodic stage – in the nickel sulphate solution with all additives of electroless nickel electrolyte. The potentiodynamic curves were processed and the dependencies of the electrochemical potential plotted on the logarithm of current density. They are shown in Fig. A.6.

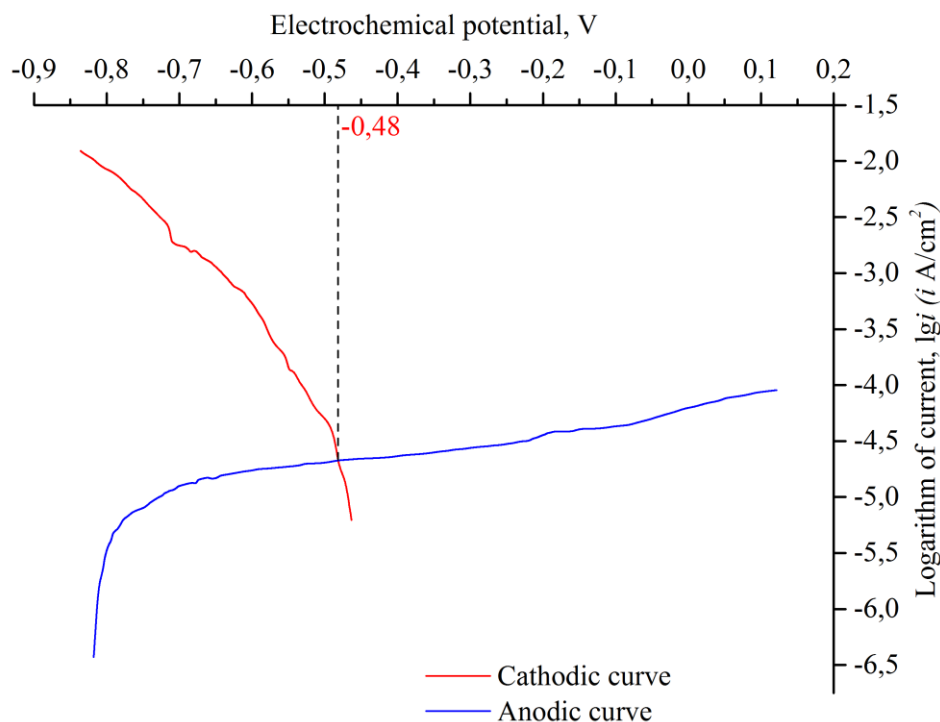
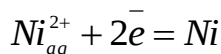


Figure A.6 – Cathodic and Anodic Curves Taken on the Aluminum Electrode. The cathodic curve was taken in the nickel salt solution. while the anodic one – in the sodium hypophosphite solution.

The initial segment of the anodic polarization curve lies in the range of current values from 0.5 μA . The initial stationary potential of the aluminum electrode has a value of -0.825 V . It caused the current to increase by two orders of magnitude (up to 50 μA). Further, when the potential is shifted to 0 V, a weak current growth (i.e. limiting current) is observed. Its presence demonstrates the limiting role of

diffusion for hypophosphite oxidation (delivery of hypophosphite ions or removal of phosphite ions).

The cathodic reduction curve for nickel ions is steep, with a slightly decreasing rise. This is consistent with the theoretical proposition [13] that the electrochemical electron attachment is a limiting stage of nickel ion discharge.



The intersection point of the polarization curves (Fig. A.6) allowed determining the potential (-0.48 V).

Fig. A.7 shows the anodic and cathodic polarization curves on the aluminum electrode in the electroless nickel plating solution. The stationary potential of electroless nickel plating is equal to -0.48 V. The potential growth of up to -0.23 V shows a steep rise of anode current. When the potential is shifted to -0.05 V, this rise slows down by two times. This indicates that hypophosphite oxidation in the electroless nickel plating solution is also limited by diffusion processes.

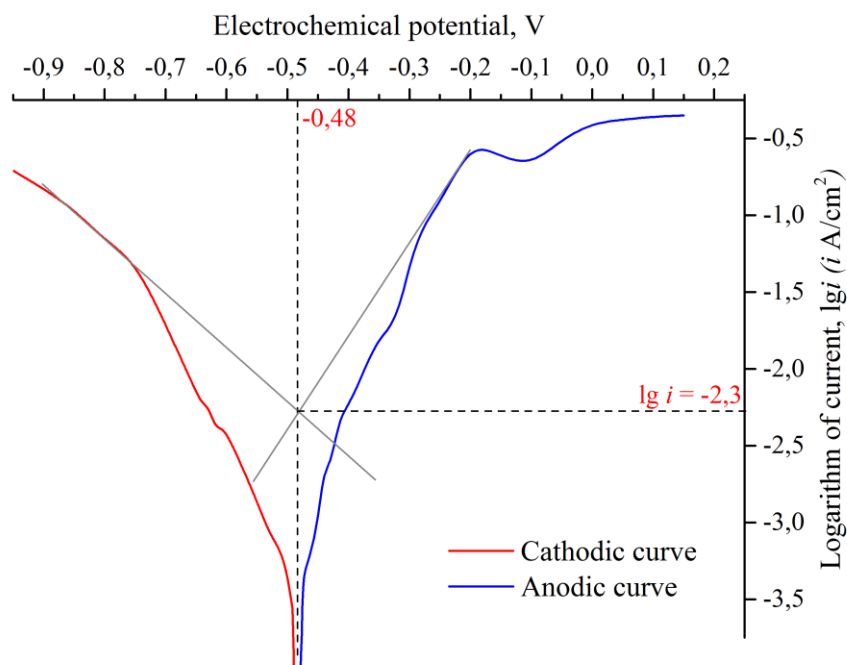


Figure A.7 – Cathodic and anodic curves taken from the electroless nickel plating solution on the aluminum electrode

The cathode current growth pattern remains unchanged with growth of the potential from the stationary value to -0.73 V. This is also consistent with the previous data.

The polarization curves in Fig. A.7 show that the nickel deposition process can be accelerated with a slight shift of the potential to the cathode region due to the electrochemical mechanism. In this case, electroless nickel deposition will sharply decrease, as the hypophosphite oxidation current is reduced.

The intersection point of the curves (Fig. A.7) allowed determining the potential (-0.48 V) and the logarithm of exchange current (electrochemical rate of electroless nickel plating ($\lg i = -2.3$, i in A/cm^2) for this sulphate electrolyte.

The electroless nickel plating rate can be calculated on the basis of current density. According to the Faraday's law, the mass of nickel deposited for 1 hour per cm^2 of the surface:

$$m_{Ni} = q_{Ni} \cdot i \cdot \tau, \text{ g/cm}^2$$

$$\text{where: } q_{Ni} = \frac{A_{Ni}}{z \cdot F}, \text{ g/A}\cdot\text{h}$$

$A = 58.9$ g is the gram atomic mass Ni;

$z = 2$ is the number of electrons in the reduction reaction Ni^{2+} ;

$F = 26.8$ is the Faraday constant ($\frac{96,500}{3,600} = 26.8$ A·h)

$$i = 10^{-2.3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$$

$$q_{Ni} = \frac{58.9}{2 \cdot 26.8} = 1.095 \text{ g/A}\cdot\text{h}$$

$$m_{Ni} = 1.095 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\delta_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni}} = \frac{5.5 \cdot 10^{-3}}{8.9} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm, where } \rho_{Ni} = 8.9 \text{ g/cm}^3 \text{ is the nickel}$$

density

$$\delta_{Ni} = 6.5 \text{ }\mu\text{m}$$

It can be concluded that a cathode potential shift from the stationary value must be equal to hundredths of a volt in order to maintain a share of nickel chemical deposition.

A.4 Changes in the Chemical Composition and Nickel Plating Structure

In this connection, a series of experiments was conducted to establish a dependence of the average rate of nickel deposition from a solution with the electrochemical potential applied.

For this purpose, the stationary potential of the plate was shifted to the cathode region using the P-5848 potentiostat. Table A.1 summarizes the experimental data.

Table A.1 – Relationship between the Nickel Deposition Rate and Stationary Potential Shift

Sample No.	Potential shift, V	Deposition rate, $\mu\text{m/h}$
1	0	10
2	– 0.01	16
3	– 0.03	20
4	– 0.05	25
5	– 0.08	32

It follows from these data that the potential shift to the cathode region by the hundredths leads to an increase in the nickel deposition rate. Since the potential is shifted under the effect of current, the chemical process is accompanied by the electrochemical process, and a share of chemical nickel in the composition of the deposit is reduced. Therefore, the chemical composition of the coating should change as well, i.e. a share of phosphorus should decrease.

The elemental composition of the nickel coating (contents of P and Ni) was determined by carrying out the energy-dispersive analysis of electron microscopy results.

Table A.2 – Results of the Energy-Dispersive Analysis

Sample No.	Potential shift, V	Phosphorus concentration, wt. %
1	0	6.55
2	– 0.01	3.3
3	– 0.03	1.52
4	– 0.05	3.68
5	– 0.08	4.34

The potential shift increases the nickel deposition rate. Therefore, the content of phosphorus in the deposit should fall. We can see this in Table A.2, where the potential shift by – 0.03 V (at – 0.51 V) leads to a decrease in the phosphorus concentration in the coating. The further potential shift by – 0.08 V (at – 0.56 V) causes an increase in the phosphorus concentration, which is consistent with the possibility of electrochemical phosphorus deposition.



Consequently, due to a cathodic potential shift of aluminum parts, the nickel deposition rate can not only be changed to accelerate production of thick coatings, but also to produce deposits with a specified composition and properties.

The morphology of the produced samples was examined by the SEM (scanning electron microscope) method. Micrographs in Fig. A.8 show the surface structure of the produced coating. The surface is seen to be homogeneous, with the average grain size of 2 μm .

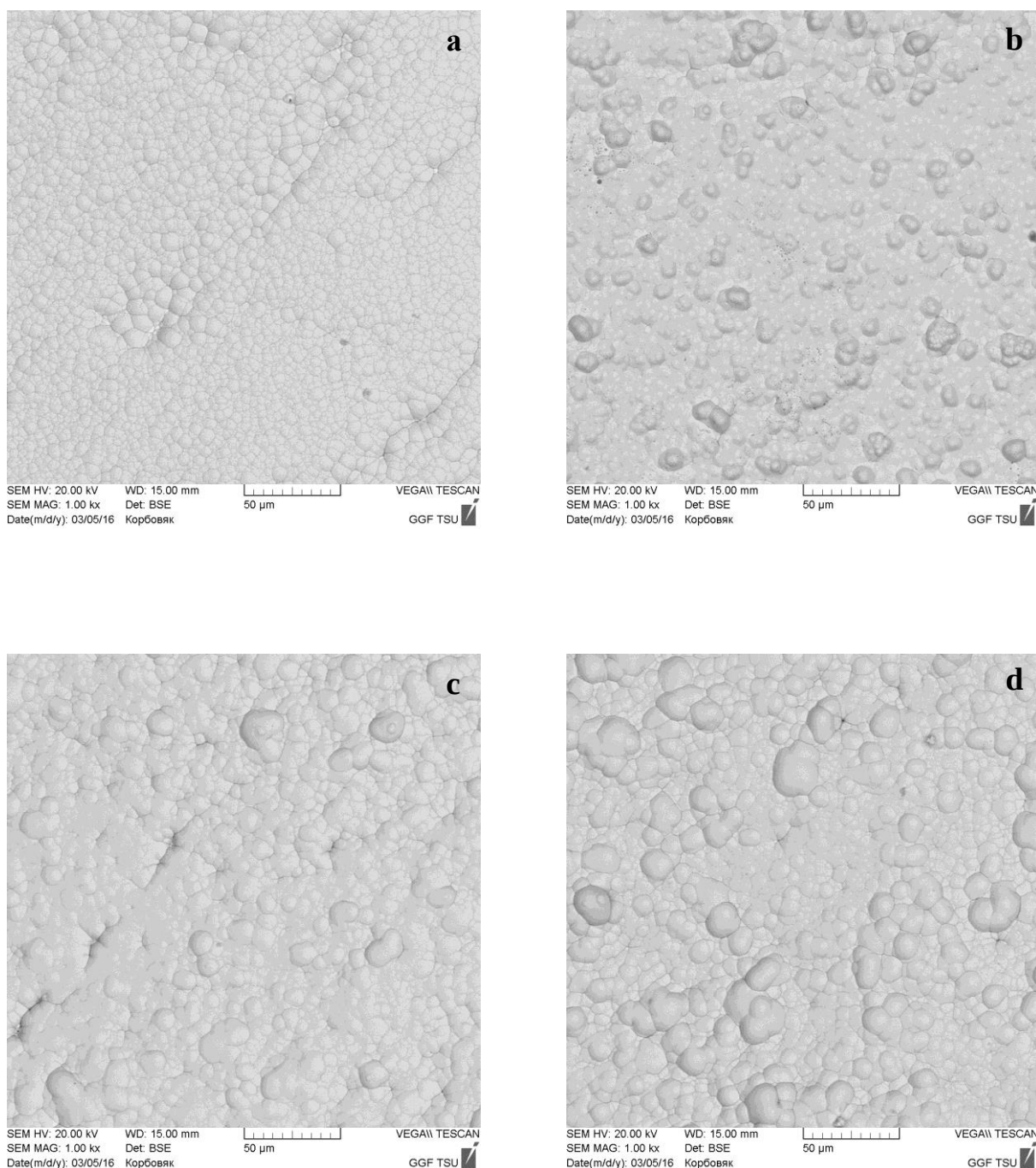


Figure A.8 – Micrographs of the coating surface structure

a – without potential shift, b – shift by 0.01,

c – shift by 0.05, d – shift by 0.08

The micrograph a demonstrates a smooth and fine-grained nickel coating with a stationary potential. The deposited phosphorus (6.55%) does not distort the structure of the deposit. Potential shifts towards the negative direction gives rise to (

$\Delta E = 0,01 \text{ V}$ – b) nodular structures. The further potential shift leads to a growth of their size (at 0.05 V – c and at 0.08 V – d). Similar to deposits at a stationary potential, these nodular structures are of fine-grained dense texture. The formation of the nodular structures can be associated with the concentration of electric field lines and increase in the current density at individual points of the surface.

As a value of the potential increases, the nickel deposition rate increases as well. Therefore, small grains are aggregated into larger agglomerates.

The structure of the produced sample was also studied using the X-ray phase analysis. The results are presented in Fig. A.9.

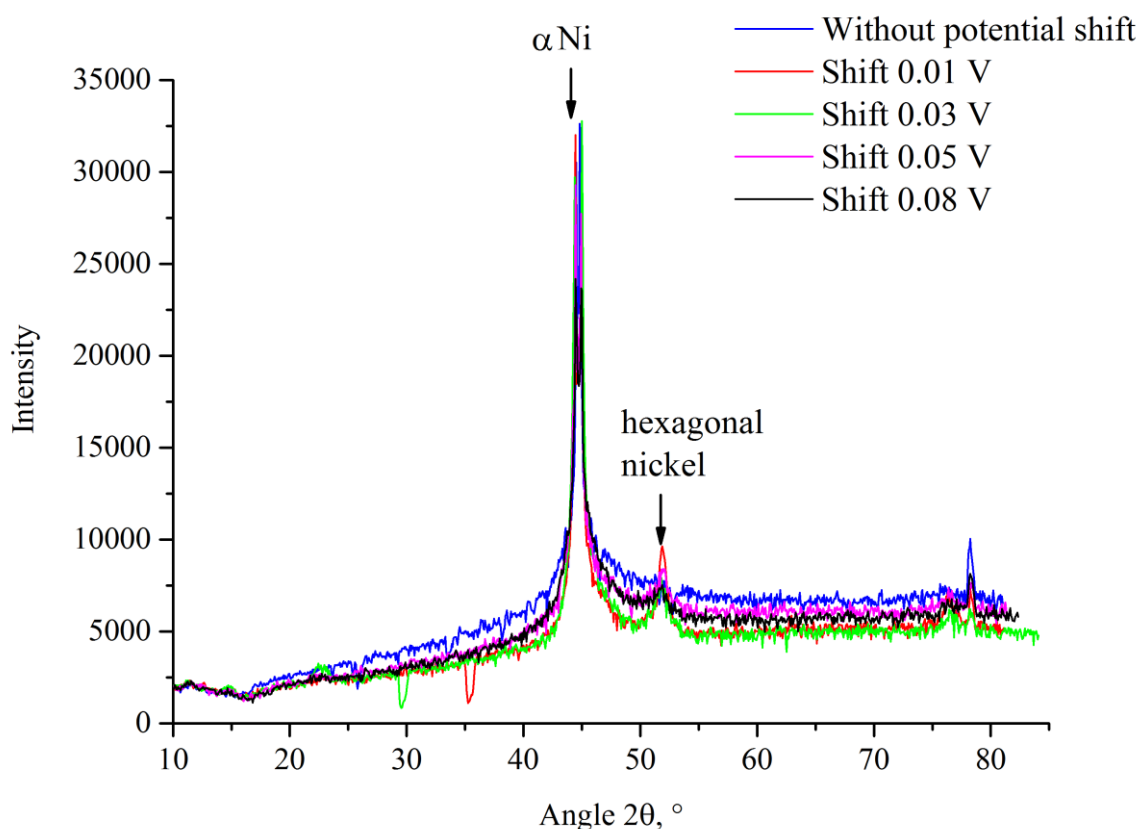


Figure A.9 – X-ray phase analysis of the samples

The 44° and 52° peaks belong to the α -Ni phase, while the 45° peak – to the hexagonal nickel phase. Any nickel phosphite peaks on the studied samples were not found. Their weak peaks are likely to be within ranges of main metal peaks.