

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**

**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**

**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»

УДК 543.5:628.1

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Олексій КОСОГІН

«\_\_\_» січня 2024 р.

## **Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних,  
електродних матеріалів та водоочищення»**

**зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»**

**на тему «Технологічні засади осадження «чорних» нікелевих покриттів»**

Виконав:

студент II курсу, групи ХЕ-21мп

Палажєвич Віктор Михайлович \_\_\_\_\_

Керівник:

Кушмирук Андрій Іванович ст.вик., к.т.н. \_\_\_\_\_

Рецензент:

Косогіна Ірина Володимірівна доц., к.т.н. \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій  
магістерській дисертації  
немає запозичень з праць  
інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2024 рік

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Освітньо-професійна програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_Олексій КОСОГІН

«\_\_\_» січня 2024 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

Палажєвичу Віктору Михайловичу

1. Тема дисертації «Технологічні засади осадження «чорних» нікелевих покриттів»,

науковий керівник дисертації: Кушмирук Андрій Іванович, ст. викладач, к.т.н.

затверджені наказом по університету від 08.11.2023 р. №5189-с

2. Термін подання студентом дисертації 27.12.2023 р.

3. Об'єкт дослідження: Процеси електроосадження «чорних» нікелевих покриттів.

4. Вихідні дані: зарубіжні та вітчизняні монографії та періодичні видання, матеріали з практики.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: Дослідити вплив складу електролітів та режимів електролізу на морфологію гальванічних «чорних» нікелевих покриттів на сталі, міді та алюмінію. Дослідити кінетику процесу електроосадження покриттів вольтамперометричними методами.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстрованого) матеріалу: презентація магістерської дисертації
7. Орієнтовний перелік публікацій: тези доповіді на конференції
8. Консультанти розділів дисертації

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|--------|-------------------------------------------|----------------|------------------|
|        |                                           | завдання видав | завдання прийняв |
|        |                                           |                |                  |
|        |                                           |                |                  |

9. Дата видачі завдання 30 жовтня 2023 року

#### Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації  | Термін виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|-------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------|
| 1     | Огляд літературних джерел, збір необхідних даних | 30.10.2023 – 10.11.2023                          |          |
| 2     | Експериментальні дослідження                     | 05.11.2023 – 30.11.2023                          |          |
| 3     | Аналіз експериментальних даних                   | 01.12.2023 – 13.12.2023                          |          |
| 4     | Написання розділу стартап-проєкту                | 26.11.2023 – 01.12.2023                          |          |
| 5     | Оформлення магістерської дисертації              | 28.11.2023 – 25.12. 2023                         |          |
| 6     | Подання дисертації на перевірку                  | 26.12.2023                                       |          |

Студент

Віктор ПАЛАЖЕВИЧ

Науковий керівник

Андрій КУШМИРУК

## РЕФЕРАТ

Технологічні засади осадження «чорних» нікелевих покриттів / Палажевич Віктор Михайлович – Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», хіміко-технологічний факультет, група ХЕ-21мп.

Магістерська дисертація освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»: 101 с., 25 рис., 25 табл., 43 літературні джерела.

Дисертація присвячена вивченню технології осадження «чорних» нікелевих покриттів. Нанесення осадження «чорних» нікелевих покриттів проводили на сталеві, алюмінієві та мідні зразки з електролітів нікелювання, як з сірковмісними добавками так і без. В якості таких добавок було використано роданід калію та “black nickel” австрійської фірми «KIESOW Austria GmbH». Нанесення чорного нікелевого покриття на основі оксиду нікелю проводили з хлоридних розчинів нікелю, а на основі сульфідів нікелю з розчинів хлоридно сульфатних розчинів солей нікелю та цинку з сірковмісними добавками. Проведені дослідження показали, що електроліти без сірковмісних сполук не дозволяють отримати покриття з хорошим щепленням з основою зразка та схильні до швидкого зміщення рН в лужну сторону з появою в об’ємі розчину суспензії гідроксиду нікелю. Якість осадів з електролітів з сірковмісними добавками співмірна. Більш високі концентрації основних компонентів електроліту з добавкою “black nickel” дозволяє утримувати рН розчину в оптимальних межах більш тривалий час в порівнянні з електролітом на основі сполук роданіду. В ході роботи було відпрацьовано технологію нанесення «чорних» нікелевих та визначено оптимальні параметри процесу. Електрохімічного нанесення «чорних» нікелевих покриттів проводиться за кімнатної температури, на відміну від аналогічних еталонних покриттів «чорного» хрому та використовує менш токсичні речовини.

В дисертації проведені конструктивні та технологічні розрахунки, вибране відповідне обладнання, розроблено стартап-проект. Запропонована схема очищення стічних вод комбінованим методом.

Ключові слова: електроосадження, «чорне» нікелеве покриття, поляризаційні вимірювання, хронопотенціометрія,

## ABSTRACT

Technological principles of deposition of "black" nickel coatings / Palazhevych Victor - Kyiv: National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Faculty of Chemical Technology, ChE-21mp group.

Master's thesis educational qualification of «Master»: 101 pages, 25 pictures, 25 tables, 43 literary sources.

The work is devoted to the study of the technology of deposition of "black" nickel coatings. The deposition of "black" nickel coatings was carried out on steel, aluminum and copper samples from nickel plating electrolytes, both with and without sulfur-containing additives. Potassium rhodanide and "black nickel", produced by "KIESOW Austria GmbH" were used as such additives. Applying a black nickel coating on the basis of nickel oxide was carried out from nickel chloride solutions, and on the basis of nickel sulfide from solutions of chloride sulfate solutions of nickel and zinc salts with sulfur-containing additives. The conducted studies showed that electrolytes without sulfur-containing compounds do not allow obtaining a coating with good grafting with the base of the sample and are prone to a rapid pH shift to the alkaline side with the appearance of a nickel hydroxide suspension in the volume of the solution. The quality of sediments from electrolytes with sulfur-containing additives is comparable. Higher concentrations of the main components of the electrolyte with the addition of "black nickel" allows you to keep the pH of the solution within optimal limits for a longer time compared to the electrolyte based on rhodanide compounds. In the course of the work, the technology of applying "black" nickel was developed and the optimal parameters of the process were determined. Electrochemical application of "black" nickel coatings is carried out at room temperature, unlike similar coatings of "black" chrome and uses less toxic substances.

Key words: ELECTRODEPOSITION, "BLACK" NICKEL COATINGS, POLARISATION MEASUREMENTS, CHRONOPOTENTIOMETRY.

## ЗМІСТ

|                                                                                                           |                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| ВСТУП .....                                                                                               | 8                              |
| <br>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....                                                                    | 12                             |
| 1.1 Матеріали для сонячної теплової генерації.....                                                        | 12                             |
| 1.2 Електроліти для електроосадження «чорного» нікелевого покриття .....                                  | 14                             |
| 1.3 Механізм електроосадження «чорного» нікелевого покриття.....                                          | 18                             |
| 1.4 Фактори, які впливають на якість «чорного» нікелевого покриття .....                                  | 23                             |
| <br>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....                                                                 | 28                             |
| 2.1 Матеріали та електроліти .....                                                                        | 28                             |
| 2.2 Інструментальні методи дослідження.....                                                               | 30                             |
| 2.3 Методика нанесення покриття.....                                                                      | 33                             |
| <br>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ                                                                | Ошибкa! Закладка не определена |
| 3.1 Визначення оптимальної густини струму осадження покриття                                              | Ошибкa! Закладка не определена |
| 3.2 Вольтамперні дослідження процесів електроосадження «чорного»<br>нікелевого покриття.....              | 42                             |
| 3.3 Порівняльна характеристика електролітів для нанесення «чорного»<br>нікелевого покриття.....           | 53                             |
| 3.4 Технологічні карти нанесення «чорного» нікелевого покриття на сталь,<br>мідь та сплави алюмінію ..... | 63                             |
| <br>РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ                                                                 | Ошибкa! Закладка не определена |
| 4.1 Визначення цінностей пропозиції стартап проекту .....                                                 | 74                             |
| 4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу .....                                          | 76                             |
| 4.3 Визначення ключових факторів успіху розробки (за методом<br>Шонфельда) .....                          | 83                             |
| 4.5 Оцінка ринкових позицій інноваційної розробки .....                                                   | 84                             |

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 4.6 Ризики розробки та методи управління ними..... | 89 |
| ВИСНОВКИ.....                                      | 91 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....                    | 92 |
| ДОДАТОК А.....                                     | 97 |

## ВСТУП

**Актуальність:** У 2019 році Єврокомісія проголосила Європейський Зелений Курс одним з головним пріоритетом. Його основне завдання – розробити та впровадити зміни, які дозволять стати Європі до 2050 року першим у світі кліматично нейтральним континентом. Цей комплекс напрямів розвитку Європейського союзу матиме надзвичайно великий вплив на економічне і соціальне життя в Україні. Вже сьогодні багато його положень мають потенціал створення значних перешкод для розвитку двосторонніх торговельно-економічних відносин, що вимагає розробки і запровадження змін до Угоди про асоціацію. Виходячи з цього 21 січня 2020 року Міністерством енергетики та захисту довкілля було презентовано проект концепції «зеленого» енергетичного переходу України до 2050 року.

Одним із ключових напрямів Європейського Зеленого Курсу є перехід на чисту енергію, тобто енергію з мінімальними викидами парникових газів та інших забруднюючих речовин. Сонце є майже невичерпним джерелом екологічно чистої та безкоштовної енергії, яке доступне практично в необмеженому масштабі. Сонце випромінює у напрямку Землі 960 мільярдів кВт-годин щодня. Ця кількість енергії може теоретично задовольняти світові енергетичні потреби протягом 180 років. Сонячна енергія в даний час використовується в приватних будинках двома різними способами – для прямої генерації електричної енергії із сонячного світла у сонячних батареях з використанням фотоелектричного ефекту та для нагрівання побутової води та обігріву приміщень. Головною складовою систем перетворення сонячної енергії в теплову є сонячні колектори.

Матеріали для сонячних колекторів повинні бути здатні поглинати, зберігати та передавати енергію від сонця до теплоносія. Це досягається нанесенням спеціальних селективних покриттів. Зазвичай поглинаючі поверхні сонячних колекторів покриваються чорним хромом. Осадження

хромових покриттів є складним технологічним завданням. Крім того, хромування – вельми енергоємний процес. Для отримання хромового покриття потрібно витратити в середньому в 3 рази більше електрики, ніж для нанесення інших гальванічних покриттів. Незважаючи на хорошу якість хромових покриттів, проблеми зі здоров'ям і навколишнім середовищем, пов'язані з похідними хрому (VI), призвели до заборони шестивалентного хрому у Європейському Союзі.

В останні роки як гідна альтернатива хромовим все частіше використовуються чорні покриття на основі нікелю, оскільки такі покриття забезпечують не тільки оптичні характеристики та естетичний вигляд, але й ефективний захист від корозії. В даний час для отримання покриттів чорного нікелю використовуються вакуумне напилення, хімічне осадження з парової фази, хімічне осадження з розчину, золь-гель метод, електрохімічне осадження. Останнє є ідеальним процесом для отримання функціональних нанокристалічних покриттів з заданими властивостями. Його перевагами перед іншими методами нанесення покриття чорного нікелю є низька вартість, висока швидкість нанесення, простота обладнання. Також варто відзначити, що просто змінюючи параметри електроосадження, можна змінити властивості та характеристики нанесених плівок «чорного» нікелю.

Отже, розробка ефективної технології електрохімічного нанесення «чорного» нікелевого покриття на елементи сонячних колекторів є актуальною задачею.

**Метою роботи** є розробка технології нанесення «чорного» нікелевого покриття на сталі, мідні або алюмінієві елементи сонячного колектору

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **задачі**:

- дослідити вплив складу розчинів та режиму електролізу на колір покриттів при електрохімічному нанесенні «чорного» нікелевого покриття на сталь, мідь та алюміній;
- дослідити кінетику процесу електроосадження покриттів вольтамперометричними методами;

- розробити технологічні регламенти нанесення «чорного» нікелевого покриття на сталь, мідь та алюміній;
- розробити стартап-проект;

**Об’єкт дослідження** - Процеси електроосадження «чорних» нікелевих покриттів.

**Предмет дослідження** – Вплив складу та параметрів електролізу на характеристику «чорних» нікелевих покриттів.

**Методи досліджень.** Вольтамперні, хронопотенціометричні та корозійні дослідження; спектрофотометричне та хроматографічне визначення складу добавок;. осадження покриття в гальваностатичному режимі.

**Наукова новизна.** Новизна роботи полягає в отриманні нових даних щодо процесів електроосадження «чорних» нікелевих покриттів для одержання механічно та корозійностійких покриттів із покращеною світлопоглинальною здатністю.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати можуть бути використані для електрохімічного нанесення «чорного» нікелевого покриття на елементи сонячних колекторів з високою світлопоглинальною здатністю, а також при виготовленні елементів декору чи прикрас.

**Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках науково-дослідної роботи №2514п «Адитивна технологія електроосадження металів для 3D-друку нових матеріалів».(номер державної реєстрації 0122U001523).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано тези [38] однієї доповіді на VI Міжнародній науково-практичній конференції «The aspects of contemporary scientific research that encompass both theoretical and practical components» м. Венеція, 10–12 січ. 2024 р.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг – 101 сторінок, у тому числі 25 таблиць і 25 рисунків. Список використаної літератури включає 43 джерел інформації.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Матеріали для сонячної теплової генерації

Європейський Зелений Курс, що був офіційно представлений Президентом ЄК Урсулою фон дер Ляєн в Європарламенті 11 грудня 2019 року, є дорожньою картою заходів, які перетворять Європу на перший у світі кліматично нейтральний континент до 2050 року. Ключовими напрямками Зеленого Курсу є чиста енергія, зменшення забруднення довкілля, біорозмаїття [1]. Використання відновлюваної енергії природних ресурсів, таких як сонячне світло, вітер, припливи та геотермальне тепло, є шляхом зменшення критичних змін клімату через викиди забруднювачів від традиційних джерел енергії (бензину, вугілля тощо). Однак, порівняно з іншими відновлюваними джерелами енергії, сонячна енергія має, ймовірно, найбільший потенціал, оскільки енергія, що надходить від сонця, є найпотужнішим, найчистішим і стабільним джерелом. Потік сонячної енергії на один квадратний метр земної поверхні за день становить 7 кВт·год [2]. Середньорічна кількість сумарної енергії сонячного випромінювання, яка надходить щорічно на територію України, знаходиться в межах від 1070 кВт·год/м<sup>2</sup> в північній частині України до 1400 кВт·год/м<sup>2</sup> і вище в АР Крим. Одним з варіантів використання сонячної енергії є застосування сонячних колекторів для вироблення тепла в системі гарячого водопостачання. Сучасний стан технологій сонячної енергетики на сьогодні дозволяє досягти ефективності сонячних батарей понад 20%, а сонячних теплових систем – від 40% до 60% [2].

В ідеальному геліоприймальному пристрої вся вхідна сонячна радіація поглинається і немає втрат тепла через інфрачервоне випромінювання. Таким параметрам відповідає ідеальне чорне тіло, яке поглинає все вхідне світло (всі кольори видимого спектру). Насправді предмети, які виглядають

чорними, завжди відбивають світло, і, отже, на Землі немає матеріалу, який би поглинав 100% світла під усіма кутами та на всіх довжинах хвиль. Матеріали для сонячних колекторів повинні бути здатні поглинати, зберігати та передавати енергію від сонця до теплоносія (зазвичай води або теплоносія на водній основі) з мінімальними тепловими втратами. Отже, для цього застосування необхідно максимізувати поглинання енергії в усьому діапазоні сонячного спектру і мінімізувати інфрачервоне випромінювання матеріалу. Це можна досягти нанесенням спеціальних покриттів, відомих як селективні покриття. Типовими прикладами селективних покриттів є чорний хром, чорний нікель і чорний кобальт. Чорний анодований алюміній є прикладом неселективного покриття, яке може похвалитися хорошим поглинанням, але, на жаль, за рахунок товстої оксидної плівки, що утворюється на алюмінієвій підкладці, його інфрачервоне випромінювання також високе [3]. Крім того, оскільки передача енергії зазвичай відбувається шляхом провідності, необхідна хороша теплопровідність матеріалу [4,5].

Зазвичай поглинаючі поверхні геліоприймальних пристроїв покриваються чорним хромом [4,6]. Осадження хромових покриттів на сталь є складним технологічним завданням. Ще складніше наносити хром на поверхню алюмінію. Крім того, хромування – вельми енергоємний процес. Для отримання хромового покриття потрібно витратити в середньому в 3 рази більше електрики, ніж для нанесення інших гальванічних покриттів. Слід зазначити також, що хромове покриття погано захищає сталь від корозії через високу пористість та велику внутрішню напругу, що викликає схильність до розтріскування покриття [6]. Незважаючи на хорошу якість хромових покриттів, проблеми з нанесенням шкоди здоров'ю людини і навколишньому середовищі, що пов'язані з сполуками хрому (VI), призвели до заборони шестивалентного хрому в Європейських країнах [7].

В останні роки, як гідна альтернатива хромовим покриттям, все частіше використовуються чорні покриття на основі нікелю, оскільки такі покриття забезпечують не тільки оптичні характеристики та естетичний вигляд, але й

ефективний захист від корозії [4]. В даний час для отримання покриттів чорного нікелю використовуються вакуумне напилення, хімічне осадження з парової фази [8], хімічне осадження з розчину, золь-гель метод [4,9,10], електрохімічне осадження [4, 10-17].

## **1.2 Електроліти для електроосадження «чорного» нікелевого покриття**

Електроосадження є ідеальним процесом для отримання функціональних нанокристалічних покриттів з заданими властивостями. Його перевагами перед іншими методами нанесення покриття чорного нікелю є низька вартість, висока швидкість нанесення, простота обладнання. Також варто відзначити, що просто змінюючи параметри електроосадження, можна змінити властивості та характеристики нанесених плівок чорного нікелю.

Для отримання «чорних» нікелевих покриттів застосовують дві групи електролітів: прості електроліти на основі хлориду нікелю та електроліти до складу яких входять роданіди та іони цинку. Окрім цього, «чорні» нікелеві покриття отримують в результаті соосадження нікелю з кобальтом або міддю.

В останньому випадку, покриття має низьку корозійну стійкість і потребує додаткової завершальної обробки. Однак, обробка органічними полімерними речовинами на основі кремнію, етиленпропілену, етиленпропілендієну призводять до зниження поглинання сонячного випромінення, що погіршує функціональні властивості покриття.

В таблиці 1.1 наведено склади електролітів та режими нанесення «чорного» нікелевого покриття.

Таблиця 1.1 – Склади електролітів «чорного» нікелювання на основі солей нікелю (г/дм<sup>3</sup>) та режими осадження

| Компоненти розчину<br>та режими           | № 1                          | №2                                                           | №3     | №4      |
|-------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------|---------|
| $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 75                           | 75                                                           | 0.63 М | 130-210 |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |                              |                                                              |        | 20      |
| $\text{NaCl}$                             | 30                           | 30                                                           | 0.09М  |         |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                   |                              |                                                              | 0.3М   | 30      |
| $\text{KNO}_3$                            |                              |                                                              | 0.2М   | 10-30   |
| Імідазол $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ |                              |                                                              |        | 0,1-0,7 |
| рН                                        |                              |                                                              | 4,6    | 4,6     |
| Температура, °С                           | 25-27                        | 18-25                                                        | 25     | 25-35   |
| Густина струму, А/дм <sup>2</sup>         | 0,14 (90 с) +<br>0,26 (60 с) | 0,07 (3-6<br>хв.) +<br>0,13(1-2<br>хв)<br>або<br>0,11(3 хв.) | 0,5    | 0,5     |
| Джерело                                   | 9                            | 18                                                           | 13     | 19      |

Таблиця 1.2 – Склади електролітів «чорного» нікелювання на основі солей цику та роданіду (г/дм<sup>3</sup>) та режими осадження

| Компонети розчину<br>та режими                                              | №1      | №2    | №3       | №4       | №5        | №6      | №7       |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------|-------|----------|----------|-----------|---------|----------|
| $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                   | 75      |       |          |          |           |         |          |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                   |         | 100   | 70-75    | 50-60    | 100-110   | 65-75   | 50       |
| $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |         |       |          |          | 55-85     | 45-60   |          |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                   |         | 22    | 20-25    | 20-25    | 35-40     |         | 25       |
| $\text{ZnCl}_2$                                                             | 30      |       |          |          |           |         |          |
| $\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                    | 15      |       |          |          |           | 15      |          |
| KSCN                                                                        |         |       |          |          |           |         | 32       |
| $\text{NH}_4\text{CNS}$                                                     |         | 15-20 | 15-20    |          |           |         |          |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$                                                      | 30      |       |          |          |           |         |          |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                                                |         | 15    |          | 15-20    |           |         | 15       |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                         |         | 40-50 |          |          | 55-60     | 30-40   |          |
| NaCl                                                                        |         | 5-10  |          |          |           |         |          |
| Лимонна кислота<br>$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$ |         |       |          | 2-3      |           |         |          |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                                                     |         |       | 20-25    |          |           | 25      |          |
| pH                                                                          | 3,5-5,5 | 5,5-6 |          | 5-5,5    | 5,6-5,8   |         | 4,5-5,5  |
| Температура, °C                                                             | 18-25   | 25-32 | 18-25    | 18-25    | 20-30     | 45-55   | 18-25    |
| Густина струму, А/дм <sup>2</sup>                                           | 0,2     | 0,2   | 0,1-0,15 | 0,1-0,15 | 0,05-0,15 | 1,0-1,5 | 0,1-0,15 |
| Джерело                                                                     | 4, 20   | 4     | 21       | 21, 22   | 20, 21    | 21, 22  | 22       |

Також «чорні» ніклеві покриття можна отримувати із сульфатних електролітів слідуєчого складу, г/дм<sup>3</sup>[21]:

Ni(H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.....20-495

Zn(H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.....6-120

NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>.....10-480

NaSCN·2H<sub>2</sub>O.....1-50

pH розчину, як і склад змінюється в широких межах, і становить 2,6-6,1.

Густина струму складає 0,1-0,5 А/ дм<sup>2</sup>, а з перемішуванням – 2,3 А/ дм<sup>2</sup>.

Температура процесу лежить в межах від 19<sup>0</sup>С до 40<sup>0</sup>С

Таблиця 1.3 – Склади електролітів «чорного» нікелювання на основі іонів важких металів(г/дм<sup>3</sup>) та режими садження

| Компоненти розчину<br>та режими                                                       | №1 | №2  | №3                                  | №4  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|-------------------------------------|-----|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                  | 10 |     | 20                                  | 144 |
| NiSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O |    | 20  |                                     |     |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                        |    | 10  | 10                                  |     |
| CoSO <sub>4</sub>                                                                     | 10 |     |                                     |     |
| CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>                                                    | 10 |     |                                     |     |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                     |    | 2,5 |                                     |     |
| CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O                                                  |    |     | 20                                  |     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                         |    |     | 10                                  |     |
| Триетаноламін (НОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N                     |    |     | 20 см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> |     |
| Етилендіамінтетраоцтова кислота ( ЕДТА)                                               |    | 2,5 |                                     |     |

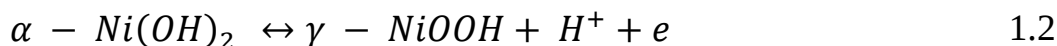
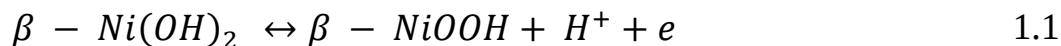
|                                                                     |      |     |     |         |
|---------------------------------------------------------------------|------|-----|-----|---------|
| $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |      |     |     |         |
| pH                                                                  | 6,2  | 5,2 | 5   | 4,3-4,7 |
| Температура, $^{\circ}\text{C}$                                     | 35   | 0,7 | 27  | 55-60   |
| Густина струму, $\text{A}/\text{дм}^2$                              | 2-10 | 0,5 | 0,5 | 0,2-0,7 |
| Джерело                                                             | 23   | 24  | 25  | 20      |

### 1.3 Механізм електроосадження «чорного» нікелевого покриття

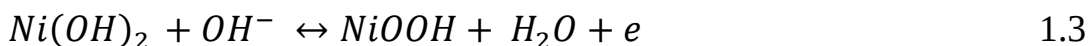
Поява чорного кольору у різноманітних матеріалів, що містить дисперговані металеві наночастинки, може бути пов'язана з явищами інтерференції. Чорні осади можуть бути отримані шляхом спільного осадження наночастинок металу та малорозчинних неорганічних сполук таких, як оксиди, сульфіді або гідроксиди [4]. Аналіз літературних джерел вказує на два підходи до отримання чорного забарвлення нікелевого покриття при едектроосадженні.

В першому випадку регулюючи pH розчину та режими електролізу стараються досягти результату проводячи осадження з електролітів виключно на основі солей нікелю [9, 26]. Механізм утворення забарвлених плівок для таких випадків детально розглянуто в роботі [14]. Електроосадження чорної плівки нікелю досягається шляхом утворення шару безбарвного гідроксиду нікелю на поверхні металу, який стає чорним, коли він окислюється з утворенням оксигідроксиду нікелю, який також зазвичай називають гідратованим оксидом нікелю. Гідроксид нікелю існує у двох кристалічних формах –  $\alpha$  та  $\beta$ . Обидві структури складаються з шарів типу бруситу, де  $\alpha$  -фаза розміщена випадковим чином, а  $\alpha$  -фаза впорядкована. Відстань між шарами в  $\alpha$  -фазі більша, ніж у  $\alpha$  -фазі, через більшу кількість молекул або аніонів, які можуть проникати в кристалічну структуру.

Механізм утворення забарвленої плівки передбачає перебіг процесів окиснення-відновлення  $Ni(OH)_2$ :



де ступінь окиснення нікелю змінюється від плюс два до плюс три. Для окислений стану характерне різноманітне забарвлення, але переважно основними кольорами є коричневий і чорний. Подібний механізм і в роботі [27]:



Гідроксид нікелю має складну кристалічну структуру, склад якої залежить від методу синтезу та хімічного складу ванни електроосадження [28]. Електроосадження гідроксиду нікелю базується на двох підходах:

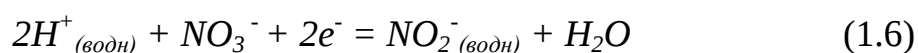
1. Електрохімічне генерування іонів гідроксиду за присутності  $Ni^{2+}$  для безпосереднього утворення гідроксиду нікелю.
2. Попереднє осадження нікелю з подальшим окисненням в лужному середовищі методом циклічної потенціометрії.

За певних умов можливо осаджувати суміш гідроксиду нікелю та металевого нікелю за рахунок одночасного перебігу двох процесів під час електроосадження:



Наявність в «чорному» нікелевому покритті сполук нікелю з киснем підтверджено аналізом поверхні методом рентгенівської дифракції, скануючою електронною мікроскопією та рентгенівською фотоелектронною спектроскопією [14].

В роботі [19] для підвищення якості осаджуваного покриття, а також його адгезії з основою, до хлоридного електроліту ввели нітрат калі. За його присутності при осадженні «чорного» нікелевого на катоді перебігають процеси осадження металічного нікелю за реакцією 1.5 та відновлення нітрат-йонів:



Розряд нітрат-аніонів призводить до падіння виходу за струмом, а також, уповільнює проходження через подвійний електродний шар іонів нікелю, що призводить до утворення дрібнокристалічного осаду нікелю, кристали якого мають чітку направленість, яка забезпечує на думку авторів [19] чорний колір покриття.

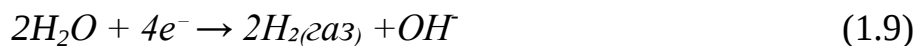
Другий підхід, що більш широко розповсюджений, базується на осадженні «чорних» нікелевих покриттів з електролітів, до складу яких входять солі нікелю та цинку, а також сірковмісні речовини, відновлення яких призводить до утворення сульфідів металів: роданіди [18-26], тіокарбамід [21]. Сульфідні нікелю мають загальну формулу  $Ni_xS_y$ . Чорне забарвлення має сульфід нікелю NiS. При збільшенні долі сірки в сполуці забарвлення змінюється від темно сірого у  $Ni_3S_4$  до сірого у  $Ni_2S_4$ . Сульфід цинку має біле забарвлення. Осадження з таких електролітів зазвичай проводять на підшар матового нікелю.

Механізм утворення чорного забарвлення викладено в роботі [29]. При електроосажденні на катоді може перебігати низка електрохімічних та хімічних процесів:

а) осаждення металічного нікелю за реакцією 1.5 та цинку з простих солей:



б) виділення водню за рахунок відновлення іонів водню або молекул води:



Перебіг цих процесів призводить до підлюговування електроліту.

в) відновлення тіоціанат-йонів в кислому розчині:



г) осаждення сульфідів нікелю та цинку:



д) підлюговування в першу чергу приелектродного шару, а також і об'єму електроліту призводить до утворення аміаку із солей амонію, які зазвичай входять до складу електроліту, та аміачних комплексів:



є) осаждення металічного цинку та нікелю з комплексних йонів:



Результатом перебігу цих процесів фактично є нікелеве покриття з включенням дрібнодисперсних сульфідів металів, що надає чорного кольору осаду. Така кількість паралельно перебігаючих процесів потребує чіткого уявлення про вплив компонентного складу електроліту та режимів електролізу на якість покриття.

Підсумовуючи вище наведені реакції можна описати процес утворення «чорного» нікелевого покриття як коливальний. На початку електроосадження відбувається осадження нікелю та цинку або нікель-цинкового сплаву та виділення водню. Виділення водню на цій стадії зменшується через зміни його перенапруги на цих металах. За рахунок виділення водню підвищується локальна лужність біля поверхні катода, що сприяє утворенню амонієвих комплексів нікелю та цинку. Відновлення цих металів з їх амонієвих комплексів важче, ніж з їх вільних іонів, тому відновлення тіоціанату долає інші реакції, що призводить до осадження сульфїду. При осадженні сульфїду нікелю і цинку на цій стадії потенціал катода знижується близько до того самого значення, що було раніше, і тому цикл повторюється [13].

Групою вчених [30] після детального аналізу парціальних поляризаційних кривих для хімічних речовин, що входять до «чорного» нікелевого покриття та отримали катодні потенціали для всіх хімічних речовин з електроліту. Згідно з їхньою роботою [30], механізм осадження чорного нікелю відрізняється від наведеного в [13]. Відновлення роданїду може відбуватися за потенціалів нижчих ніж -0,6 В. У розчинах, що містять лише сульфат нікелю та роданїд калїю, за звичайної густини струму поляризація катода для досягнення такого низького потенціалу неможлива.

Дослідження розчину «чорного» нікелювання показує, що при введенні цинку до розчину катодний потенціал зсувається до більш негативних значень, а, отже, сприяє відновленню роданіду. Крім того, коли концентрація металу зменшується, катодний потенціал зміщується до більш негативних значень, що призводить до осадження сульфідів металу. Висока швидкість осадження або введення цинку до розчину знижує катодний потенціал до значень менших за  $-0,6$  В, і, як наслідок, це сприяє утворенню сульфідів металів. На початковому етапі нанесення покриття швидкість осадження достатньо висока, щоб знизити потенціал катода значень менших за  $-0,6$  В. Тому на цій стадії буде осідати більше сульфідів металу [30].

#### **1.4 Фактори, які впливають на якість «чорного» нікелевого покриття**

Для отримання якісного «чорного» нікелевого покриття із заданими властивостями параметри процесу нанесення гальванічного покриття, такі як склад електроліту, температура, густина струму, тривалість осадження та рН, повинні бути оптимізовані. Всі ці фактори впливають на співвідношення металу до сульфідів металу в покриттях. Визначення оптимальних умов нанесення «чорного» нікелевого покриття з високими оптичними властивостями було проведено, як для індивідуального нікелевого покриття [11, 31], так і комбінованих покриттів нікель-кобальт [23, 32] та нікель-мідь [33, 34].

Наявність сірки в чорному нікелевому покритті впливає на властивості покриття, включаючи оптичні властивості. Оскільки іон  $\text{SCN}^-$  є джерелом сірки в покриттях, концентрація роданіду є важливим фактором при утворенні сульфідів нікелю та цинку. Вміст сірки в покритті пропорційний концентрації роданіду в розчині [11, 30].

За концентрації роданіду натрію нижчої за  $5 \text{ г/дм}^3$  замість покриття

чорного кольору утворюється осад сірого кольору з низькими оптичними властивостями. Концентрація роданіду натрію в розчині 8 до 25 г/дм<sup>3</sup> є оптимальною з точки зору отримання покриттів з високим поглинанням і низьким випромінюванням [11, 31]. Такий же характер впливу концентрації роданіду натрію на забарвлення покриття був і у випадку нанесення комбінованих покриттів нікель–мідь та нікель–кобальт. За концентрації роданіду натрію нижчої за 5 г/л утворюється осад сірого кольору, а більше 15 г/дм<sup>3</sup> – порошкоподібний погано зчеплений з основою.

Хлорид та сульфат нікелю є джерелом іонів нікелю в розчині для гальванічного покриття чорного нікелю. Концентрація хлориду нікелю у електроліті показала слабкий вплив на поглинання, але термічна стабільність підвищилася за рахунок збільшення концентрації хлориду нікелю. Підвищення концентрації хлориду нікелю понад 100 г/дм<sup>3</sup> у розчині чорного нікелю не змінювало оптичних властивостей термооброблених покриттів чорного нікелю [11]. В роботі [12] було досліджено вплив концентрації сульфату нікелю на колір покриття. Концентрація його нижча за 10 г/дм<sup>3</sup> та більша за 50 г/дм<sup>3</sup> приводить до появи світлих і темно-сірих нальотів. Чорне покриття було отримано лише за високої густини струму ( $>8$  А/дм<sup>2</sup>). На підставі цього дослідження оптимальною концентрацією сульфату нікелю обрано 30 г /дм<sup>3</sup>. При осадженні сплавів нікелю з кобальтом та міддю також були отримані близькі оптимальні значення концентрацією сульфату нікелю до вище згаданого. Для покриття нікель-кобальт – 20 г/дм<sup>3</sup>, а для покриття нікель-мідь – 40 г/дм<sup>3</sup>.

Зі збільшенням концентрації цинку в електроліті, кількість атомів кисню в покритті зменшується по відношенню до сірки та нікелю. Це свідчить меншого утворення гідроксидів металу. Механізм полягає в тому, що пригнічується утворення газоподібного водню, оскільки сплави цинку мають високу перенапругу водню. Через цю перенапругу на катоді переважно відновлюються іони нікелю та роданіду, а отже, і утворюватися

чорному осаду сульфїду нїкелю [11].

За відсутності солей цинку в електроліті утворюється сірий наліт. Однак, в такому випадку чорні сульфідні покриття можна отримати лише за високих густин струму, оскільки відновлення  $\text{NaCNS}$  з утворенням сульфід-іонів за відсутності іонів цинку відбувається лише за надмірно високих густин струму [11].

Згідно з роботою [11], вплив концентрації хлориду цинку на оптичні властивості (тобто поглинання та випромінювання) не є критичним за умови, якщо вона перевищує 10 г/л. Оптимальні оптичні властивості для термооброблених покриттів з чорного нїкелю були отримані, коли концентрація хлориду цинку становила 20-30 г/дм<sup>3</sup>.

Хлорид амонїю відіграє різні ролі в процесі гальванічного нанесення покриття «чорного» нїкелю. Він підвищує електропровідність електроліту та діє як буферний агент і утворює комплекси з іонами металу. Електроліти для електроосадження нїкелевих покриттів до складу яких входить хлорид амонїю прості в експлуатації та забезпечують кращий контроль процесу [11].

При підвищенні гальмується рН гальмується процес відновлення іонів роданїду на поверхні катода. Додавання хлориду амонїю допомагає запобігти підвищенню рН завдяки його буферній дії. На межі подїлу катод-розчин виділення водню викликає підвищення рН, що приводить до утворення амїаку за реакцією 1.13 [11]. Утворення амїаку шляхом нейтралізації іонів амонїю поблизу катода викликає утворення амїачних комплексів іонів нїкелю (1.14) та цинку (1.15). Оскільки ці комплекси важче відновлюються, ніж вільні іони цинку або нїкелю, то це полегшує відновлення іонів роданїду та утворення сульфїдів металів [11].

За низьких концентрацій хлориду амонїю іони цинку та нїкелю відновлюються легше, ніж іони роданїду, а, отже, осади є сіруватими. Оптимальна концентрація хлориду амонїю вважається від 10 до 30 г/дм<sup>3</sup> [11].

Окрім хлориду нікелю в електролітах для нанесення «чорного» нікелевого покриття використовуються сульфат [20-23] та ацетат амонію [22]. Останній широко використовується при сумісному осадженні нікелю з кобальтом [32] або міддю [33, 34]. Як оптимальну концентрацію ацетату амонію визначено в межах 10-15 г/дм<sup>3</sup> [32, 33, 34]..

Рівень рН електроліту для нанесення «чорного» покриття є важливим, оскільки він впливає на співвідношення компонентів присутніх в покритті. Основні фактори, на які впливає рівень рН:

- Підвищення рН полегшує відновлення роданід іонів і, таким чином, легше утворюються сульфіди нікелю та цинку.
- За низького рН відновлення іонів водню до газоподібного водню та іонів нікелю до металевого нікелю переважає над відновленням роданід іонів (і, отже, утворенням NiS), що призводить до утворення сірого металевого осаду.
- Вибір рН обмежений рамками утворення сульфідів та гідроксидів нікелю. Сульфід нікелю утворюється дуже повільно за рН менше 3, а за рН вище 6 може утворюватися осади гідроксидів нікелю та цинку:



Осадження гідроксиду також можливе при порушенні режиму нанесення покриття, наприклад, за високих значень густини струму. За підвищення густини струму прискорюється виділення водню, що призводить до підлюговування прикатодного простору, що, в свою чергу, полегшує виділення гідроксидів, при цьому, утворення сульфідів уповільнюється. Встановлено, що оптимальним є рН електроліту в межах від 5,5 до 5,8 [11, 12, 23, 31-34].

Вплив температури на процес нанесення «чорного» нікелевого покриття пояснюється її впливом на швидкість осадження сульфідів і

гідроксидів металів. Цей вплив слід розглядати в поєднанні з іншими параметрами процесу, включаючи прикладену густину струму. Встановлено, що найкращі чорні осади можна отримати в діапазоні температур 20-30 °C [11, 12, 23, 31-34]. Підвищення температури вище 50 °C призводить до розкладання компонентів електроліту [32].

Густина струму, яка необхідна для електроосадження «чорного» нікелевого покриття, набагато нижча, ніж для осадження матових або блискучих нікелевих покриттів. Через це швидкість осадження покриттів чорного нікелю низька, і за адекватний проміжок часу можна отримати лише тонкий шар. Час гальванічного покриття залежить від використовуваних параметрів процесу; однак низька товщина «чорного» нікелевого покриття не є недоліком, оскільки воно має низьку адгезію та крихке; тому товсті осади легко відшаровуються від основи [22].

Густина струму контролює швидкість осадження як металу, так і його сульфідів. Низька густина струму призводить до утворення сірих осадів, можливо тому, оскільки за цих умов відновлення іонів нікелю та водню відбувається легше, ніж відновлення роданіду. У результаті в покритті зменшується вміст сульфиду металу. Такі покриття мають нижчу поглинаючу здатність (що пояснюється вищим вмістом металу) і, отже, тьмяно-сірий металевий вигляд замість чорного кольору. Навпаки, при вищих густинах струму утворювалися якісні «чорні» нікелеві покриття, ймовірно, завдяки більш ефективному відновленню роданід іонів з утворенням сульфід-іонів одночасно з утворенням іонів нікелю на аноді. Дослідження [11] показало, що збільшення густини струму покращує оптичні властивості (тобто поглинання та випромінювання) покриття.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Матеріали та електроліти

В роботі в якості зразків використовували пластини зі сталі 08кп, алюмінієвого сплаву АМг2 та міді М1, Склад яких наведено нижче .

У складі сталі марки 08кп кількість заліза становить до 98%. На частку вуглецю припадає від 0,05 до 0,12%, залишок припадає на частку кремнію, марганцю, нікелю, сірки, фосфору, хрому, міді та миш'яку. Кількість цих елементів дуже мала, тому метал вважається нелегованим.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сталі 08кп відповідно до ДСТУ 7809.

| Основні компоненти, % |           | Домішки, % (не більше) |           |      |      |       |      |      |      |
|-----------------------|-----------|------------------------|-----------|------|------|-------|------|------|------|
| Fe                    | C         | Si                     | Mn        | Ni   | S    | P     | Cr   | Cu   | As   |
|                       | 0,05-0,12 | 0,03                   | 0,25-0,50 | 0,25 | 0,04 | 0,035 | 0,01 | 0,25 | 0,08 |

Сплав АМг2 (інше позначення 1520) відноситься алюмінієвих деформованих сплавів та використовується для виготовлення напівфабрикатів (листів, стрічок, смуг, плит, профілів, панелей, труб, дроту, штампувань та поковок) методом гарячої чи холодної деформації. Відзначається високою корозійною стійкістю.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад сплаву АМг2 відповідно до ДСТУ 4874-97

| Основні компоненти, % |         |         | Домішки, % (не більше) |      |      |     |     |      |      |
|-----------------------|---------|---------|------------------------|------|------|-----|-----|------|------|
| Al                    | Mg      | Mn      | Cu                     | Cr   | Zn   | Si  | Fe  | Ti   | Інші |
| 95,7-98,2             | 1,7-2,4 | 0,2-0,6 | 0,15                   | 0,05 | 0,15 | 0,4 | 0,5 | 0,15 | 0,15 |

Примітка: Al – основа; відсотковий вміст алюмінію вказаний приблизно

Мідь М1 застосовується як основа для високоякісних безолов'яних бронз і для виробництва декількох типів прокату: дроту різних перерізів; прутків із міді М1; листів мідних М1; шин та труб.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад міді М1 відповідно до ДСТУ 859-2001

| Основні компоненти, % | Домішки, % (не більше) |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu                    | O                      | Zn    | S     | Fe    | Pb    | Bi    | As    | Ni    | Sb    |
| 99,9                  | 0,05                   | 0,004 | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |

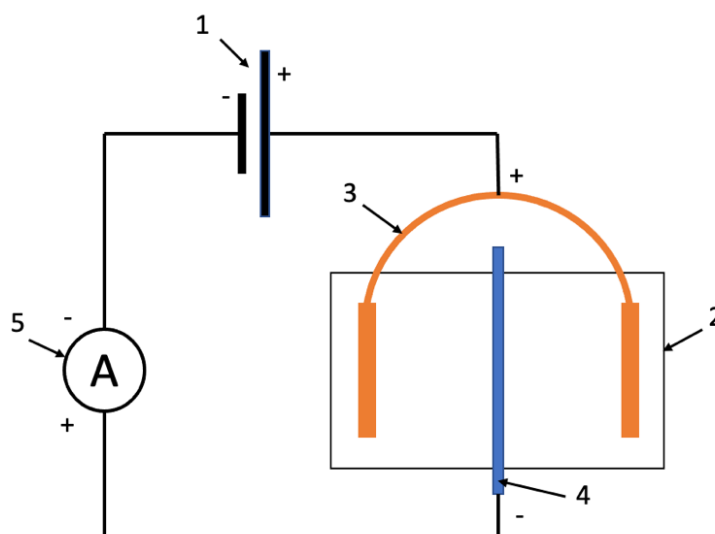
Електрохімічне нанесення «чорного» нікелевого покриття проводили на постійному струмі в розчинах, склад та режим роботи яких наведені в таблиці 2.4. Зразки закріплювали на мідних струмовідводах.

Таблиця 2.4 – Склади розчинів для «чорного» нікелевого покриття

|                                                               | №1      | №2        | №3        | №4        |
|---------------------------------------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г/дм <sup>3</sup> | 75      |           |           | 170       |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г/дм <sup>3</sup> |         | 75        | 75        |           |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г/дм <sup>3</sup> |         | 30        | 30        | 45        |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/дм <sup>3</sup>              |         | 35        | 35        |           |
| NaCl, г/дм <sup>3</sup>                                       | 15      |           |           |           |
| KSCN, г/дм <sup>3</sup>                                       |         | 15        | 15        |           |
| добавка «Black Nickel», мл/дм <sup>3</sup>                    |         |           | 30        | 30        |
| змочувач «Nickel additiv 3», мл/дм <sup>3</sup>               |         |           | 1         | 1         |
| pH                                                            |         | 3,5...5,5 | 4,5...5,0 | 4,4...4,8 |
| Температура, °C                                               | 18...25 | 18...25   | 18...25   | 18...25   |
| Густина струму, А/дм <sup>2</sup>                             | 0,14    | 0,1...0,2 | 0,1...0,5 | 0,2       |
| Джерело                                                       | 9       | 4         |           | 35        |

## 2.2 Інструментальні методи дослідження.

Електроосадження нікелевих покриттів проводили в двоелектродній комірці яку виготовлено з поліетилену. Силу струму задавали від джерела постійного струму Б5-43, а контролювали амперметром М104. Час електролізу фіксувався секундоміром. Схему установки для електроосадження нікелевих покриттів зображено на рисунку 2.1. Нанесення чорного» нікелевого покриття проводилося за катодної густин струмів:  $0,1 \text{ А/дм}^2$ ,  $0,2 \text{ А/дм}^2$  та  $0,3 \text{ А/дм}^2$ , а матового нікелю –  $2 \text{ А/дм}^2$ .. Електроліз проводили за кімнатної температури. Значення електродних потенціалів наведено відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння.



1 – джерело постійного струму Б5 -43; 2 – комірka для електроосадження покриття; 3 – аноди НПА-1; 4 – катодна штанга; 5 – амперметр М104.

Рисунок 2.1 – Схема установки для електроосадження нікелевих покриттів

Визначення оптимальних густин струму для нанесення покриття чорного нікелю проводили в комірці Хула зображеної на рисунку 2.2, яка включалася в схему 2.1 замість комірки для електроосадження покриття.

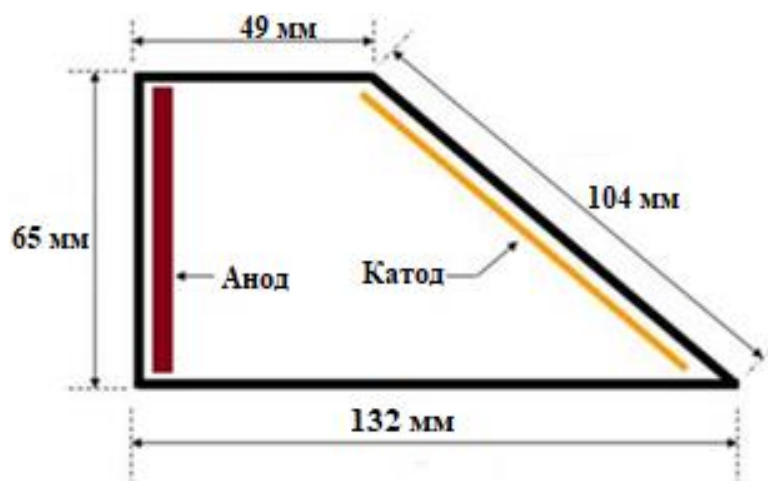


Рисунок 2.2 – Вид зверху комірки Хулла об'ємом 250 см<sup>3</sup>, що використовувалася в даному дослідженні.

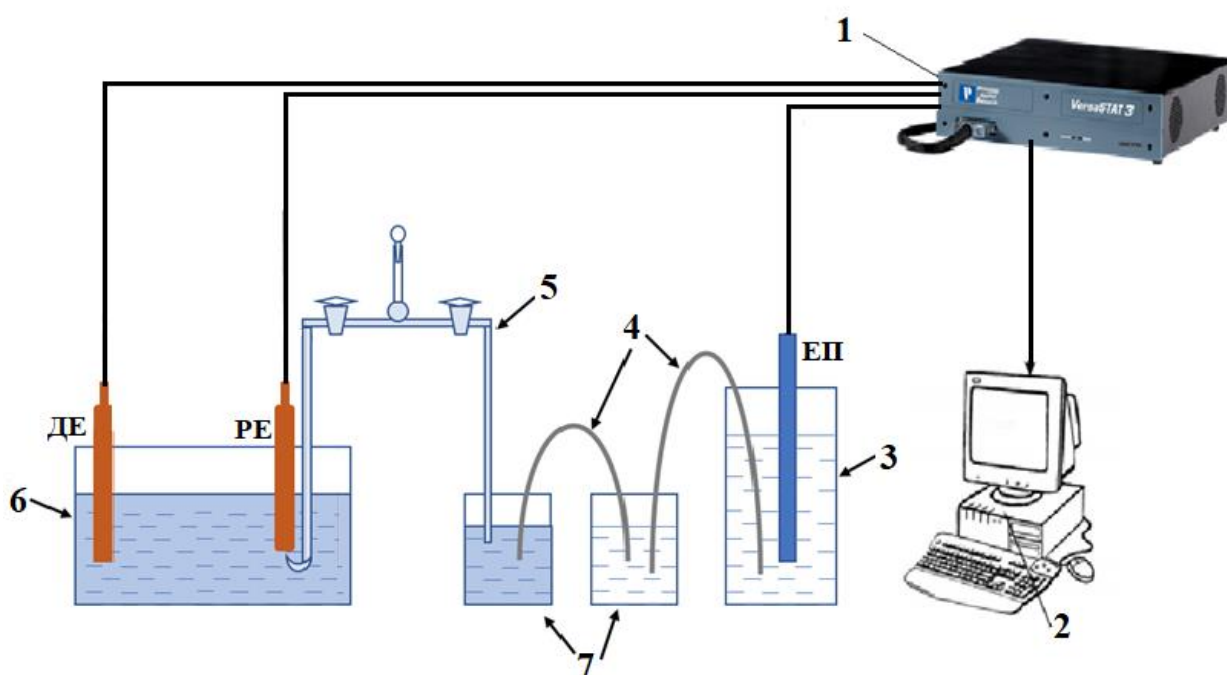
Розподіл густини струму на катодній поверхні комірки Хула розраховували за рівнянням [26]:

$$i = I (5,10 - 5,24 \log dx),$$

де  $i$  – густина струму, А/дм<sup>2</sup> у точці  $x$ ;  $I$  – сила струму, що проходить у комірці, А;  $dx$  — відстань між катодом та анодом в точці  $x$ , см. За такої сили струму і площі зразків 0,8 дм<sup>3</sup> густина струму від 0,01 до 0,34 А/дм<sup>2</sup>. На рисунку 1 представлені фото зразків осадженого покриття чорного нікелю в комірці Хула.

В ході проведення експерименту для визначення кінетичних характеристик процесу було проведено вольт амперні дослідження. Процес був реалізований у триелектродній комірці, де в якості електрода порівняння було використано хлор-срібний електрод заповнений насиченим розчином хлориду калію, робочим електродом виступали зразки із сталі 08кп площею 1 см<sup>2</sup>, а допоміжним – платиновий електрод. Електроди комірки з'єднували

гнучкими провідниками з потенціостатом «VersaSTAT 3», з виходу якого цифровий сигнал поступав на персональний комп'ютер, де за допомогою відповідного програмного забезпечення відбувалось його реєстрація. Поляризаційні криві знімалися у потенціодинамічному режимі за швидкості розгортки потенціалу 0,1 мВ/с. Хронопотенціометричні вимірювання за заданої густини струму протягом п'ятнадцяти хвилин. Вимірювання проводилось аналогічно для усіх чотирьох електролітів наведених в таблиці 2.4. Для проведення експерименту використовували схему зображену на рисунку 2.1.



ДЕ – допоміжний платиновий електрод; РЕ – робочий електрод; ЕП – насичений хлорсрібний електрод порівняння.

1 – потенціостатом «VersaSTAT 3»; 2 – персональний комп'ютер; 3 – комірка електроду порівняння; 4 – сольові містки; 5 – ключ; 6 – електролітична комірка; 7 – проміжні стакани.

Рисунок 2.3 – Схема лабораторної установки для зняття вольт амперних характеристик

Морфологію електроосаджених катодних осадів «чорного» нікелю досліджували з допомогою цифрового електронного USB мікроскопа UKC 1000X з підсвічуванням, що під'єднувалась до ноутбука з наявним програмним забезпеченням для обробки та фіксації фото зображень. Коефіцієнт збільшення мікроскопа становить : 500X ~ 1500X

### 2.3 Методика нанесення покриття

Електрохімічне нанесення «чорного» нікелевого покриття полягала у виконанні серії послідовних операцій:

1. Знежирення хімічне проводили до повного видалення жирових забруднень в розчині складу (г/л) [21]:

Фосфат натрію  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ..... . 50

Карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ..... 50

Рідке скло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  30

Режим обробки: температура – 60...80 °С, час обробки - 15 хвилин.

2. Проводили двоступінчате промивання в дистильованій воді: гаряче проводили за температури 60-80 °С, холодне – за кімнатної температури протягом однієї хвилини відповідно.

3. Для травлення сталених зразків використовували розчин соляної кислоти концентрацією 150 г/дм<sup>3</sup> з добавкою в якості інгібітору уротропіна (1 г/дм<sup>3</sup>) , травлення алюмінієвих зразків проводили в розчині гідроксиду натрію концентрацією 150 г/дм<sup>3</sup>, а мідних – в розчині азотної кислоти концентрацією 250 г/дм<sup>3</sup>. Травлення проводили за температури – 18...25 °С, а час обробки складав від 1 до 5 хвилин.

Алюмінієві зразки після травлення додатково протягом однієї хвилини освітлювалися за температури 18...25 °С в розчині азотної кислоти концентрацією 250 г/дм<sup>3</sup>.

4, Після травлення та освітлення проводили промивання зразків в дистильованій воді за кімнатної температури.

5. Для покращення антикорозійних властивостей покриття «чорного нікелю» наносили підшар товщиною 10 мкм матового нікелю з електроліту Уотсона:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (200...300 г/дм<sup>3</sup>);  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (45...60 г/дм<sup>3</sup>);  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (30...40 г/дм<sup>3</sup>) за температури 18...25 °С, рН 5,0...5,6 та густини струму 2 А/дм<sup>2</sup>.

Нанесення на мідні та сталеві зразки покриття проводили відразу після травлення, а зразки з сплаву алюмінію після подвійної цинкатної обробки з розчину до складу якого входить оксид цинку (70...100 г/дм<sup>3</sup>) та гідроксид натрію (450...500 г/дм<sup>3</sup>). Після першої обробки цинкове покриття знімали в розчині соляної кислоти.

6. Після нанесення захисного шару матового нікелю проводили електроосадження «чорного» нікелевого покриття з електролітів складу яких наведено в таблиці 2.4. В процесах нанесення нікелевих покриттів як аноди було використано нікелеві листи марки НПА-1.

7. Завершальними операціями було промивання в дистильованій воді за кімнатної температури та сушіння в потоці теплого повітря.

### РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

#### 3.1 Визначення оптимальної густини струму осадження покриття.

Визначення оптимальних густин струму для нанесення покриття чорного нікелю проводили в комірці Хула (рис.2.2) за сили струму 0,5А та 0,05 А. Розмір зразків складав 1,0х0,2 дм, Робоча площа зразків становила 0,2 дм<sup>2</sup>. Силу струму 0,05 А обирали виходячи із рекомендуємої густину струму при осадженні «чорних» нікелевих покриттів за плоскопаралельного розташування анода та катода, яка зазвичай складає від 0,15 до 0,3 А/дм<sup>2</sup>[20-23]. Сила струм 0,5 А обрана враховуючи рекомендації по дослідженні в комірці Хулла процесів осадження нікелю [26]. Зразки були виготовлені із сталі 0,8кп, на які попередньо був нанесено шар матового нікелю. Склади електролітів наведено в таблиці 2.4. Електроліти 2-4 містили сірковмісні добавки. В електролітах 2 та 3 це роданід калію, а в 3 та 4 компонент, що входить до складу добавки “black nickel” австрійської фірми «KIESOW Austria GmbH» на що вказують результати рентгенолюмінісцентного аналізу представлені на рисунку 3.1. До складу добавки входить 2,3 % сірки.

На рисунку 3.2 представлено фото нікелевого покриття отриманого з електроліту № 1 до складу якого входять тільки два компонента – хлориди нікелю та натрію. Як видно зростання сили струму при осадженні покриття призводить до відсутності чорного забарвлення на поверхні зразків, що свідчить про осадження тільки фази металу. За сили струму 0,05 А зі збільшенням тривалості осадження зростає доля поверхні забарвленої в чорний колір. При цьому чорні осади формуються в області середніх густин струму і носять локальний характер. Такий характер осадів, ймовірно, викликаний утворенням локальних умов на поверхні зразка для утворення осаду оксиду нікелю (III), що надає чорне забарвлення покриттю.

Рідина.txt — Блокнот

Файл Правка Формат Вид Справка

Report of Elemental Analysis

Spectrum: Spectrum6.ev1

Duration: 45 seconds

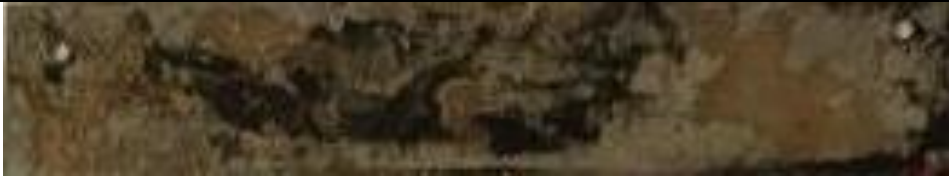
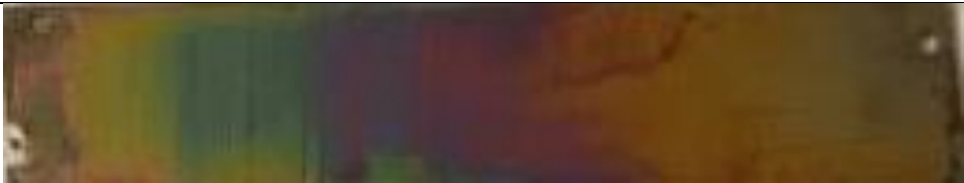
Date: 28.12.2023 12:33

Name of sample: рідина

| At. Numb | Element | Series | Intensity | Concentration       |
|----------|---------|--------|-----------|---------------------|
| 12       | Mg      | K      | 147       | 235.0 ± 485.9 ppm   |
| 13       | Al      | K      | 2607      | < 0.1 ppm           |
| 14       | Si      | K      | 1054      | 157.6 ± 67.9 ppm    |
| 15       | P       | K      | 2558      | 550.1 ± 150.6 ppm   |
| 16       | S       | K      | 5833809   | 23650.2 ± 115.3 ppm |
| 19       | K       | K      | 0         | < 22.4 ppm          |
| 20       | Ca      | K      | 0         | < 13.2 ppm          |
| 22       | Ti      | K      | 0         | < 13.6 ppm          |
| 23       | V       | K      | 0         | 1.9 ± 8.9 ppm       |
| 24       | Cr      | K      | 0         | < 6.3 ppm           |
| 25       | Mn      | K      | 0         | < 1.9 ppm           |
| 26       | Fe      | K      | 0         | < 0.1 ppm           |
| 28       | Ni      | K      | 15047     | 2.5 ± 6.5 ppm       |
| 29       | Cu      | K      | 1007      | < 0.1 ppm           |
| 30       | Zn      | K      | 0         | < 15.5 ppm          |
| 56       | Ba      | L      | 1955      | 9.1 ± 27.8 ppm      |

Рисунок 3.1 – Результати рентгенолюмінесцентного аналізу добавки “black nickel”

На рисунку 3.3 представлено фото нікелевого покриття отриманого з електроліту № 2 до складу якого входять в якості сірковмісної добавки роданід калію. За сили струму 0,05 А зі збільшенням тривалості осадження зростає доля поверхні забарвленої в чорний колір. При осадженні протягом п'ятнадцяти хвили поверхня зразка повністю забарвлюється у чорний колір. При цьому в зоні високих густин струму осад має шершаву структуру, а середніх та малих глянцево блискучу. За однакової тривалості осадження, але різної сили струму характер покриття відрізняється. За сили струму 0,5 А по всій поверхні спостерігається нерівномірне чорне забарвлення у вигляді вертикальних смуг, а за малих густин струму локальні зони «чорного» нікелю. Осад має погане зчеплення з основою. Такий вигляд покриття, ймовірно, викликано зміщенням потенціалу електрода в область більш активного виділення водню. За сили струму 0,05 А за середніх густин струму утворюється зона забарвлена в сірий колір.

|                                                                                      |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---|
|    | 1 |
|    | 2 |
|   | 3 |
|  | 4 |
|  | 5 |

Сила струму, А: 1, 2, 3 – 0,05; 4,5 – 0,5.

Час осадження, хв.: 3,4 – 1; 2 – 5; 5 – 10; 1 – 15.

Рисунок 3.2 – Покриття осадженні в комірці Хулла в електролітті «чорного» нікелювання № 1. Густина струму вища на зразках зліва

|                                                                                      |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---|
|    | 1 |
|    | 2 |
|   | 3 |
|  | 4 |

Сила струму, А: 1,3,4 – 0,05; 2– 0,5.

Час осадження, хв.: 2,4 – 1; 3 – 5; 1 – 15.

Рисунок 3.3 – Покриття осадженні в комірці Хулла в електролітті «чорного» нікелювання № 2. Густина струму вища на зразках зліва.

На рисунку 3.4 представлено фото нікелевого покриття отриманого з електроліту №3 до складу якого входять в якості сірковмісної добавки роданід калію та додатково введено добавки від австрійського виробника «KIESOW Austria GmbH».

|                                                                                      |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---|
|    | 1 |
|   | 2 |
|  | 3 |
|  | 4 |

Сила струму, А: 1,3,4 – 0,05; 2– 0,5.

Час осадження, хв.: 2,4 –1; 3 – 5; 1 – 15.

Рисунок 3.4 – Покриття осадженні в комірці Хулла в електроліті «чорного» нікелювання № 3. Густина струму вища на зразках зліва.

В порівнянні з електролітом №2 така модифікація електроліту дозволила отримати рівномірний чорний осад по всій поверхні зразка при осадженні тривалістю п'ятнадцять хвилин за сили струму 0,05 А. За сили струму 0,05 А зі збільшенням тривалості осадження також, як і в електроліті №2, росте доля поверхні забарвленої в чорний колір. За сили струму 0,5 А по всій поверхні спостерігається нерівномірне чорне забарвлення, яке в порівнянні з електролітом має більш однорідну структуру та глибину чорного кольору.

На рисунку 3.5 представлено фото нікелевого покриття отриманого з електроліту №4 рекомендованого для нанесення «чорного» нікелевого покриття австрійською фірмою «KIESOW Austria GmbH». Особливістю цього електроліту є наявність поверхнево-активних речовин які збільшують перенапругу виділення водню та більшу у два рази концентрацію іонів нікелю та цинку.

Чорне покриття в порівнянні з покриттями отриманими з електролітів № 2 та 3 є більш інтенсивним. Особливо це характерно для сили струму 0,5 А. Недоліком отриманого покриття за високих та середніх густин струму є погане зчеплення його з основою зразка. На рисунку 3.5 позиція 2 показано фото зразка (рис.3.5, позиція 1) після тертя його поверхні об фетр.

|                                                                                      |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---|
|    | 1 |
|    | 2 |
|   | 3 |
|  | 4 |
|  | 5 |

Сила струму, А: 1, 2, 4, 5 – 0,05; 3 – 0,5 .

Час осадження, хв.: 3,5 – 1; 4 – 4; 1,2 – 15.

Рисунок 3.5 – Покриття осадженні в комірці Хулла в електроліті «чорного» нікелювання № 4. Густина струму вища на зразках зліва.

### 3.2 Вольтамперні дослідження процесів електроосадження «чорного» нікелевого покриття.

В досліджуємих розчинах безструмові потенціали в електроліті №1 стабілізувалися в межах від мінус 0,495 до мінус 0,505 В, в електроліті №2 – мінус 0,482 до мінус 0,497, в електроліті №3 – мінус 0,470 до мінус 0,487, в електроліті №4 – мінус 0,446 до мінус 0,457. Значення потенціалів наведено відносно насиченого хлорсрібного електроду.

Безструмові потенціали за даних умов носять компромісний характер і визначаються комплексом електродних процесів які можуть перебігати за даних умов. Такими електродними процесами є



Розрахунки за рівнянням Нернста без врахуванням коефіцієнта активності іонів вказують, що за даних концентрацій компонентів потенціал сталю електроду вкритого матового нікелю визначаються реакцією 3.1. Так, для електроліту №1 розрахований електродний потенціал нікелевого електроду становить мінус 0,464 В, електролітів №2 та 3 – мінус 0,467 В, а електроліту №4 – мінус 0,456. Тобто, в електролітах для нанесення «чорного» нікелевого покриття реалізується на поверхні матового нікелевого осаду потенціал близький до рівноважного електродної реакції 3.1.

На рисунках 3.7 – 3.12 наведено вольт амперні криві зняті в потенциодинамічному режимі в електролітах осадження «чорного» нікелевого покриття на поверхні матового нікелевого осаду нанесеного на зразки із сталі 08кп. Площа поверхні робочого електроду складала 1 см<sup>2</sup>.

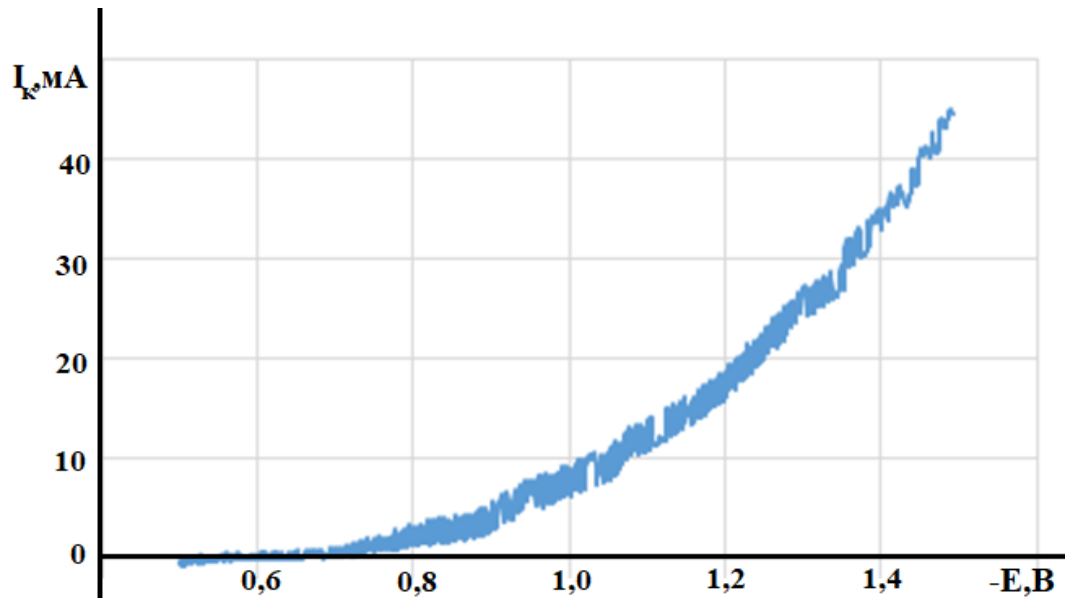


Рисунок 3.6 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 1 зі швидкістю розгортки потенціалу 0,1 мВ/с

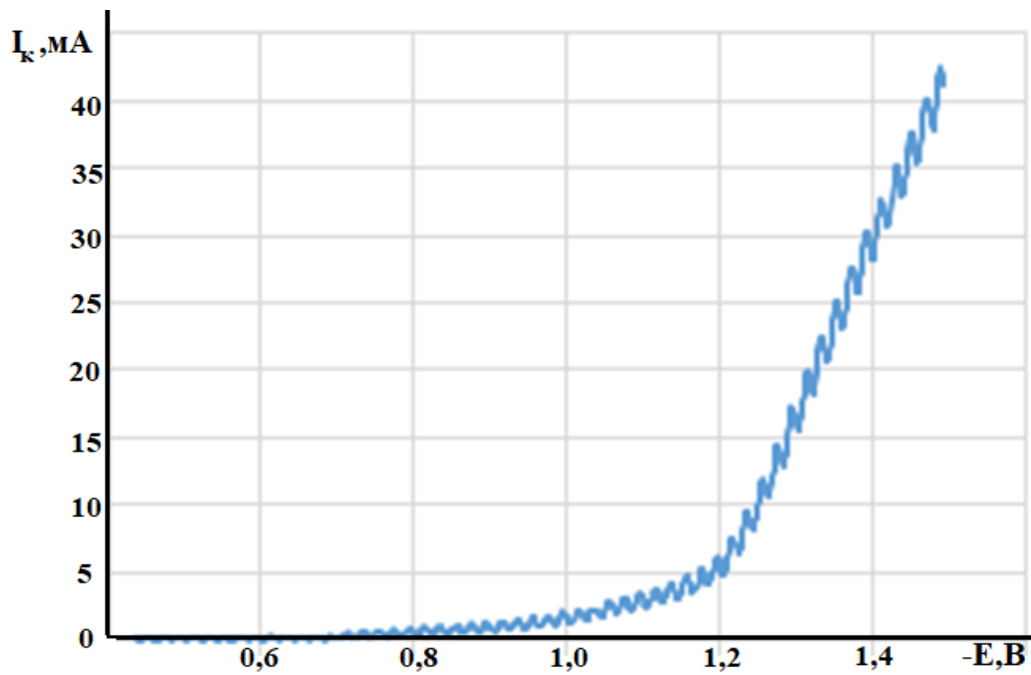


Рисунок 3.7 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 2 зі швидкістю розгортки потенціалу 1В/с

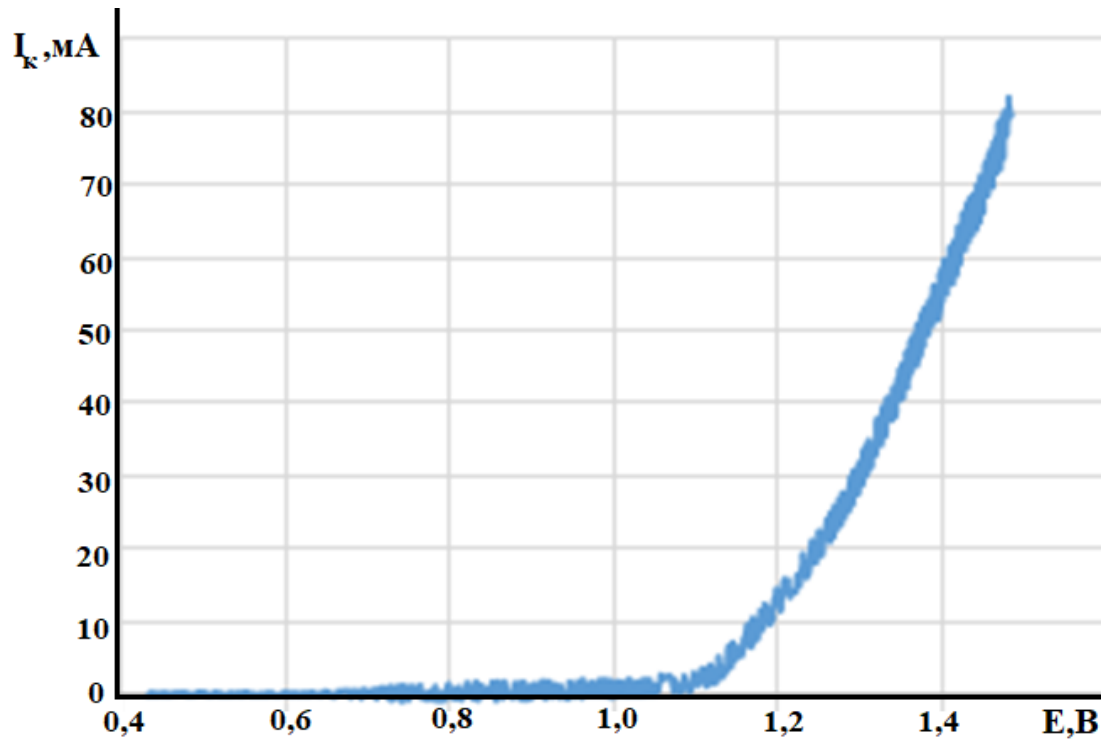


Рисунок 3.8 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 2 зі швидкістю розгортки потенціалу 0,1 мВ/с

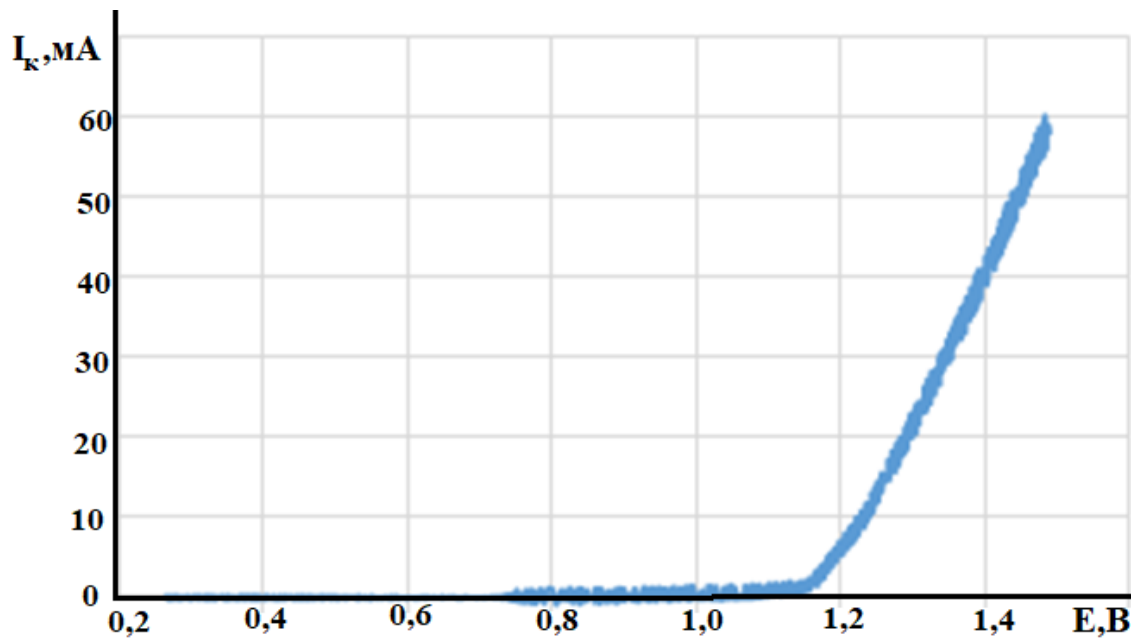


Рисунок 3.9 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 3 зі швидкістю розгортки потенціалу 0,1 мВ/с

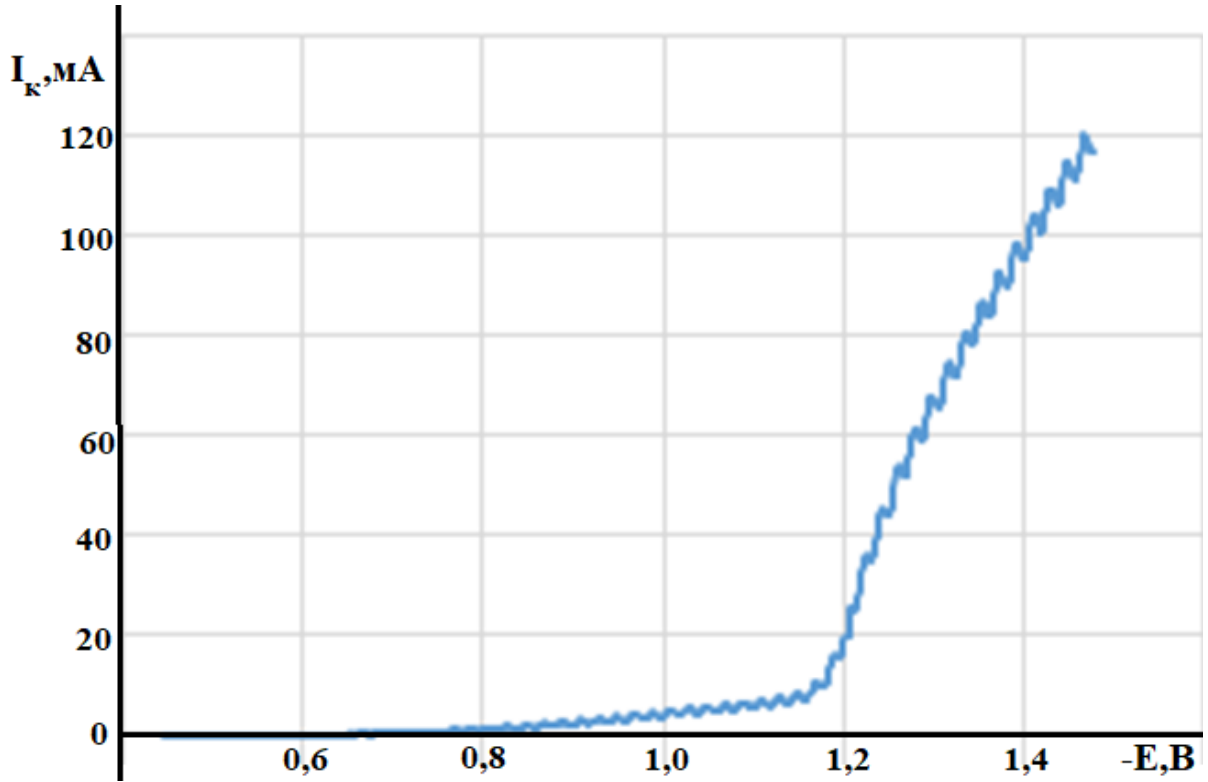


Рисунок 3.10 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 4 зі швидкістю розгортки потенціалу 1 В/с

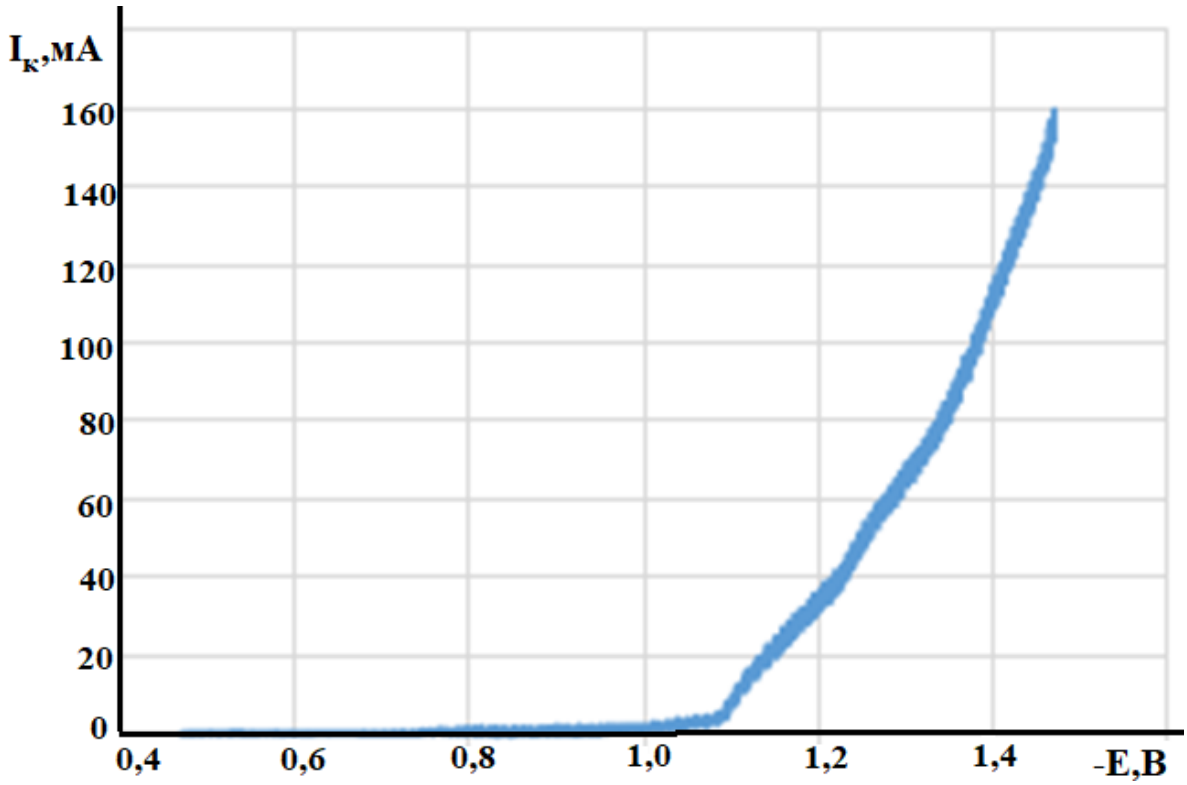


Рисунок 3.11 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 4 зі швидкістю розгортки потенціалу 1 мВ/с

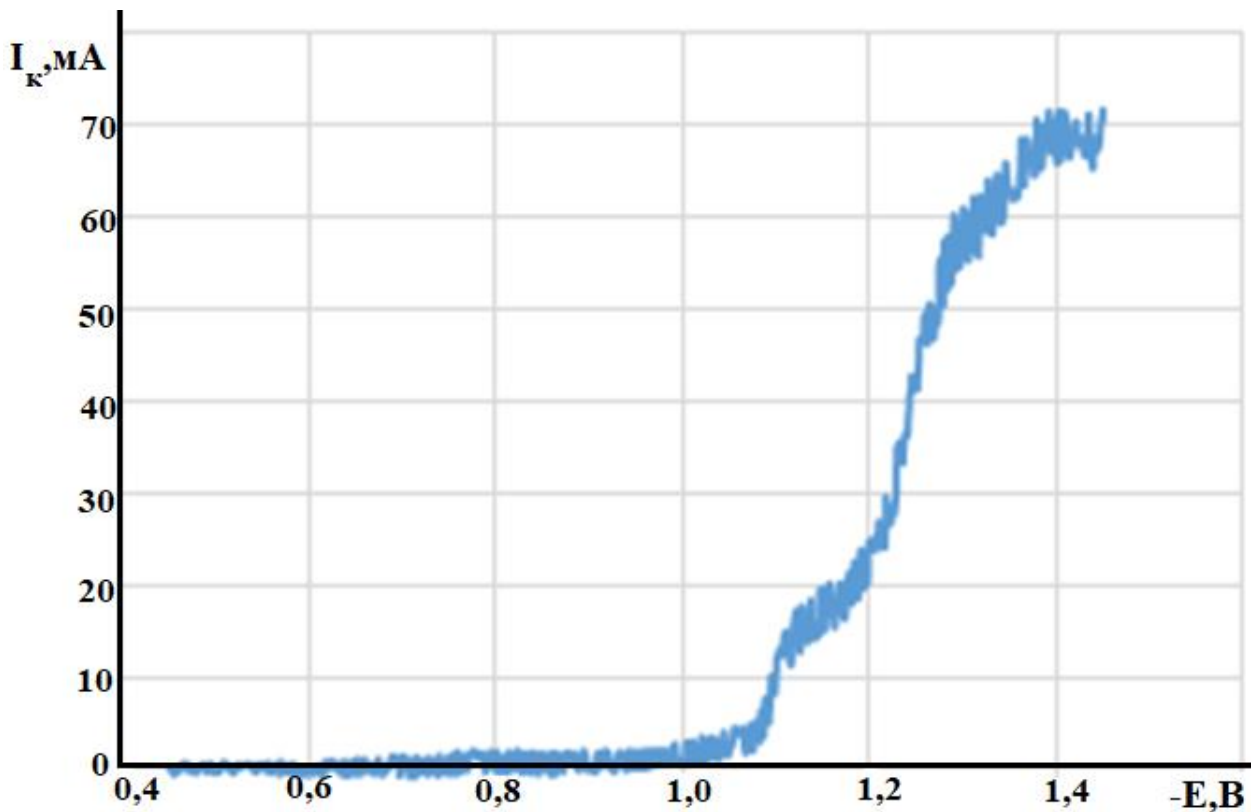


Рисунок 3.12 – Вольтамперна крива знята в електроліті «чорного» нікелювання № 4 зі швидкістю розгортки потенціалу 0,1 мВ/с

Для хлоридного електроліту №1 ріст катодного струму починається за потенціалу мінус 0,7 В. В районі від мінус 0,8 В до мінус 0,9 В спостерігається граничний струм, що не перевищує 2 мА. Після мінус 0,9 В спостерігається експоненціальний ріст струму викликаний реакціями осадження нікелю та виділення водню. Спостерігаємий граничний струм, ймовірно, пов'язаний з відновленням поверхневих оксидів та розчиненого в електроліті кисню. Оціночна величина граничного струму відновлення розчиненого в електроліті кисню  $I_{O_2}^d$  за рівнянням

$$I_{O_2}^d = \frac{4FSD[O_2]}{\delta}, \quad (3.4)$$

при значеннях габаритної площі поверхні електрода  $S = 1 \text{ см}^2$ ; коефіцієнта дифузії розчиненого кисню  $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ; його концентрації в розчині  $[O_2]$

$= 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup> і товщині дифузійного шару для умов вільної конвекції  $\delta = 3 \cdot 10^{-2}$  см [36] складає 1,2 мкА. Розрахунок показує, що доля струму відновлення кисню є незначною в отриманому граничному струмі. Це вказує на те, що процеси відповідальні за граничний струм пов'язані з відновленням сполук нікелю.

Для електролітів, які містять сірковмісні добавки, значиме зростання катодного струму фіксується за потенціалів менших мінус 1,1 В. Причому збільшення швидкості розгортки потенціалу призводить до зміщення потенціалу активного росту струму в катодну сторону. Такий характер кривих, ймовірно, викликано адсорбцією на поверхні сірковмісних сполук. Що блокують поверхню електрода, збільшуючи перенапругу катодних реакцій.

Початкове рН розчинів №2-4 знаходилося в межах від 5,6 до 5,8, що відповідає початку активного виділення водню за потенціалу мінус 0,53 В. За рахунок виділення водню та малої буферної ємності електролітів вони швидко підлюговуються і в залежності від параметрів процесу рН розчину могло зміститися до 6,5, що відповідає початку активного виділення водню за потенціалу мінус 0,58 В. Для нікелю коефіцієнти в рівнянні для визначення перенапруги виділення водню Тафеля становлять:  $a = -0,63$  В,  $b = -0,11$ . За густини струму 1 мА/см<sup>2</sup>, перенапруга виділення водню складе додаткових 0,53 В. В такому разі потенціал початку виділення водню зміститься орієнтовно до мінус 1 В, що узгоджується з характером вольтамперних кривих в розчинах із сірковмісними добавками.

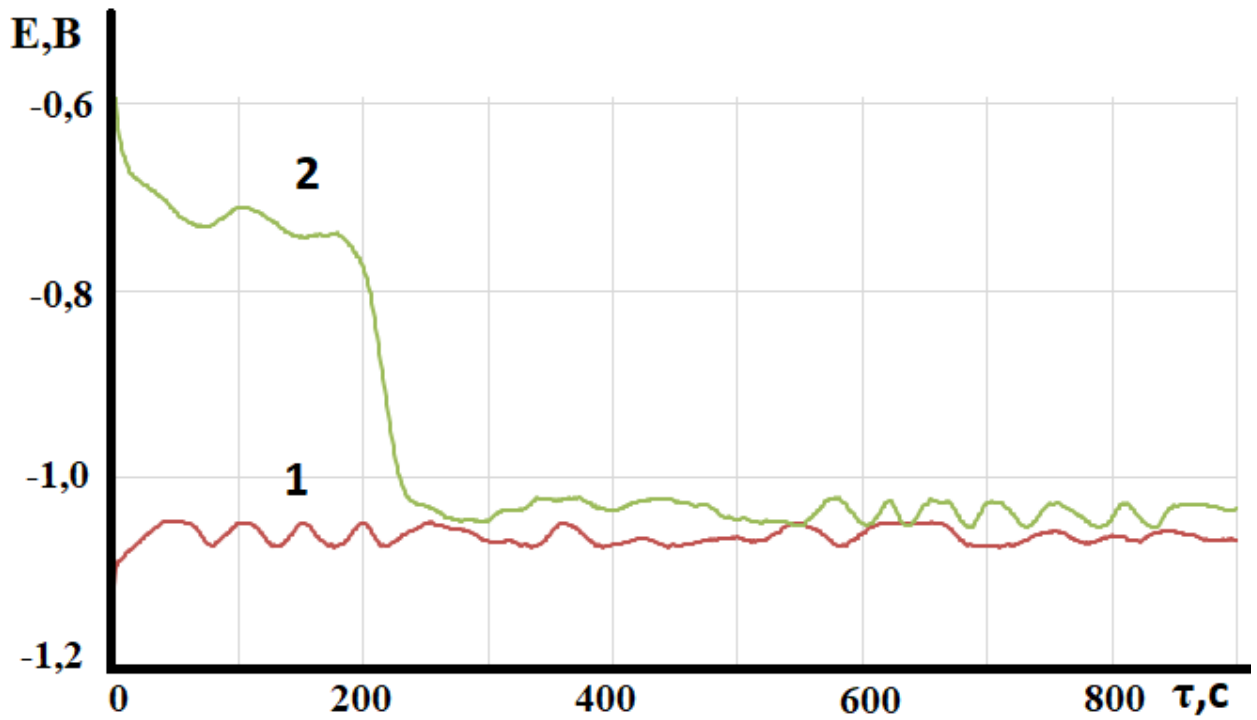
На вольт амперній кривій (рис.3.12) знятій зі швидкістю 0,1 мВ/с в електроліті №4 близькій до квазістаціонарного стану спостерігаються дві області граничних струмів. Оціночну величину граничного струму відновлення іонів нікелю та цинку за рівнянням

$$I = \frac{zFSD(C - C_0)}{\delta_{0-1}}, \quad (3.5)$$

у якому  $I$  – значення струмового сигналу, А;  $z$  – кількість електронів у реакції відновлення іонів;  $D$  – коефіцієнт дифузії іона в розчині,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\delta_{0-1}$  – товщина дифузійного шару біля поверхні електроду, см,  $S$  – площа електроду,  $\text{см}^2$ ;  $C$  – концентрація іона в об'ємі розчину,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $C_0$  – концентрація іона в приелектродному дифузійному шарі,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $F$  – число Фарадея,  $\text{А}\cdot\text{с}/\text{моль}$ . За умови граничного дифузійного струму концентрація іона в приелектродному дифузійному шарі наближається до нульового значення і нею можна знехтувати. Коефіцієнти дифузії іонів цинку та нікелю за даних концентрацій наближено становлять  $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  та  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  відповідно [37]. Тоді, при товщині дифузійного шару для умов вільної конвекції  $\delta = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$  [36] оціночний граничний дифузійний струм відновлення іонів нікелю складає 135 мА, а іонів цинку – 47 мА. Так, що спостерігаємо на вольт амперній кривій зони граничного струму, ймовірно, відповідають відновленню цинку та нікелю відповідно. Окрім того, граничний струм за потенціалу меншого мінус 1,4 В також пов'язаний з утворенням на поверхні електроду білого рихлого осаду оксиду цинку в результаті підлюговування електроліту, який створює додаткові обмеження для доставки іонів до поверхні електроду.

Для уточнення умов утворення «чорного» нікелевого покриття були зняті хронопотенціометричні криві за сили густини струму  $0,2 \text{ А}/\text{дм}^2$  протягом п'ятнадцяти хвилин. Також, опираючись на рекомендації викладені в статті [36], де для покращення зчеплення осаду з основою після короткочасного (30 с) нанесення покриття електрод вилучався із електроліту на десять хвилин на повітря з метою окиснення свіжо осадженої тонкої плівки нікелю, а після цього знову завантажувався в електроліт, де продовжувалося нанесення покриття протягом п'яти хвилин, було проведено підготовку поверхні електроду анодним струмом  $0,2 \text{ А}/\text{дм}^2$  протягом п'ятнадцяти хвилин. Також були зняті хронопотенціометричні криві після попередньої анодної за сили густини струму  $0,2 \text{ А}/\text{дм}^2$  тривалістю п'ятнадцяти хвилин. Результати

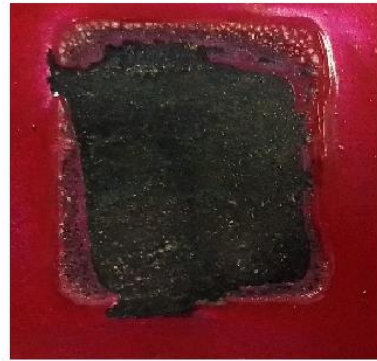
представлені на рисунках 3.13-3.14. Процес осадження «чорного» нікелевого покриття за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  для електролітів, що містять роданід калію іде в межах від мінус 1,1 В до мінус 1,05 В. Введення добавки «black nickel» в електроліт №2 призводить до зміщення потенціалу осадження покриття в катодну сторону. Для електроліту №4 потенціал осадження має найбільше значення і знаходиться в районі мінус 1,0 В. Зміщення потенціалу осадження в анодну сторону в порівнянні із потенціалами, що встановлюються в електролітах №2 та 3, можна пояснити у два рази більшою концентрацією іонів нікелю в електроліт №4. Для зразків, які піддавалася попередній анодній обробці, характерна поява затримки встановлення робочого потенціалу на хронопотенціометричній кривих на початковому етапі катодного процесу, що викликана відновленням поверхневих продуктів сформованих за анодної стадії. При цьому слід відмітити, що наявність в розчині електролітів добавки «black nickel» призводить до зменшення тривалості затримки потенціалу з 200 до 100 секунд. Це, ймовірно, пов'язано з незворотнім окисненням компонентів добавки. Слід відмітити, що для всіх електролітів потенціал осадження «чорного» нікелевого покриття лежить близько до зони початку виділення водню. Тобто, це область потенціалів за якої на поверхні електрода сформована висока концентрація атомарного водню. За таких умов полегшується відновлення сірковмісних компонентів електролітів до сульфід іонів, що призводить до утворення малорозчинного сульфідів нікелю, який включається в нікелеве покриття забарвлюючи останнє в чорний колір. Збільшення густини струму у 10 разів приводить до зміщення потенціалу на 0,2 В у катодну сторону в область де починається виділення водню. Аналізуючи фото отриманих покриттів не можна однозначно вказати на вплив попередньої анодної обробки робочої поверхні. Тому не має сенсу рекомендувати таку операцію для технології нанесення «чорного» нікелевого покриття.



а)



1



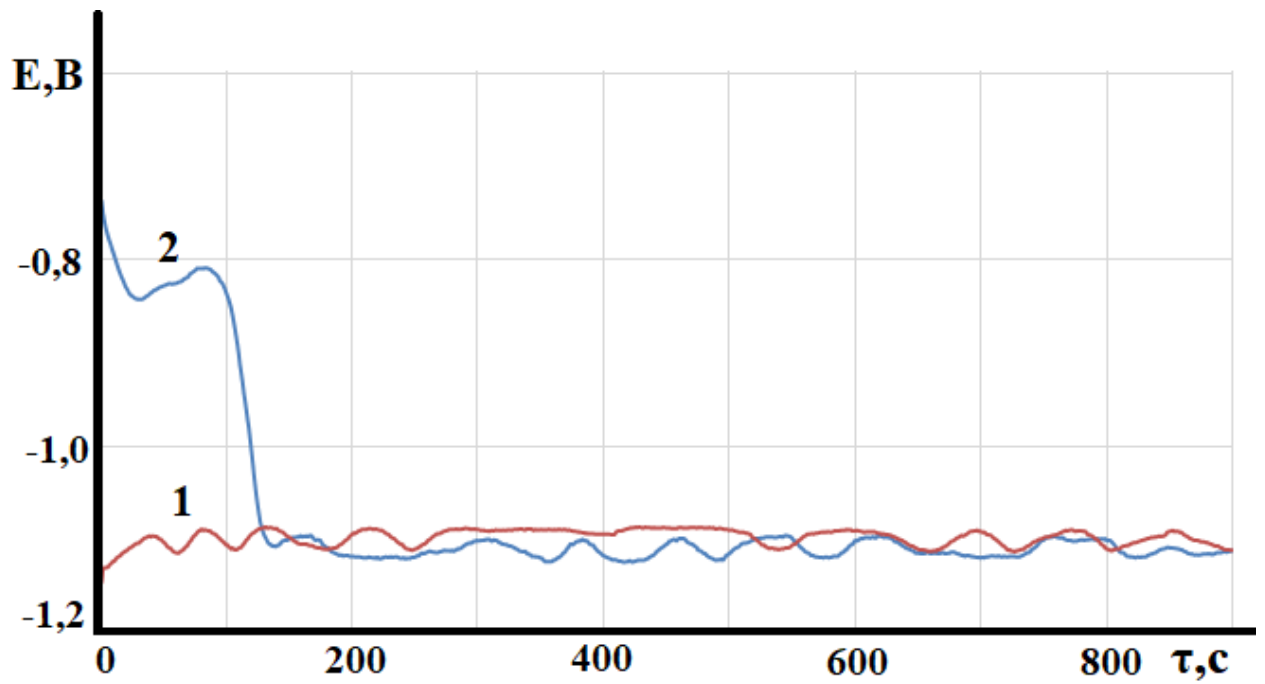
2

б)

1 – без попередньої анодної обробки;

2 – з попередньою анодною обробкою протягом 15 хвилин за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$

Рисунок 3.13 – Хронопотенциометричні криві (а) зняті в електроліті «чорного» нікелювання № 2 за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  та фото поверхні зразків після експерименту (б).



а)



1



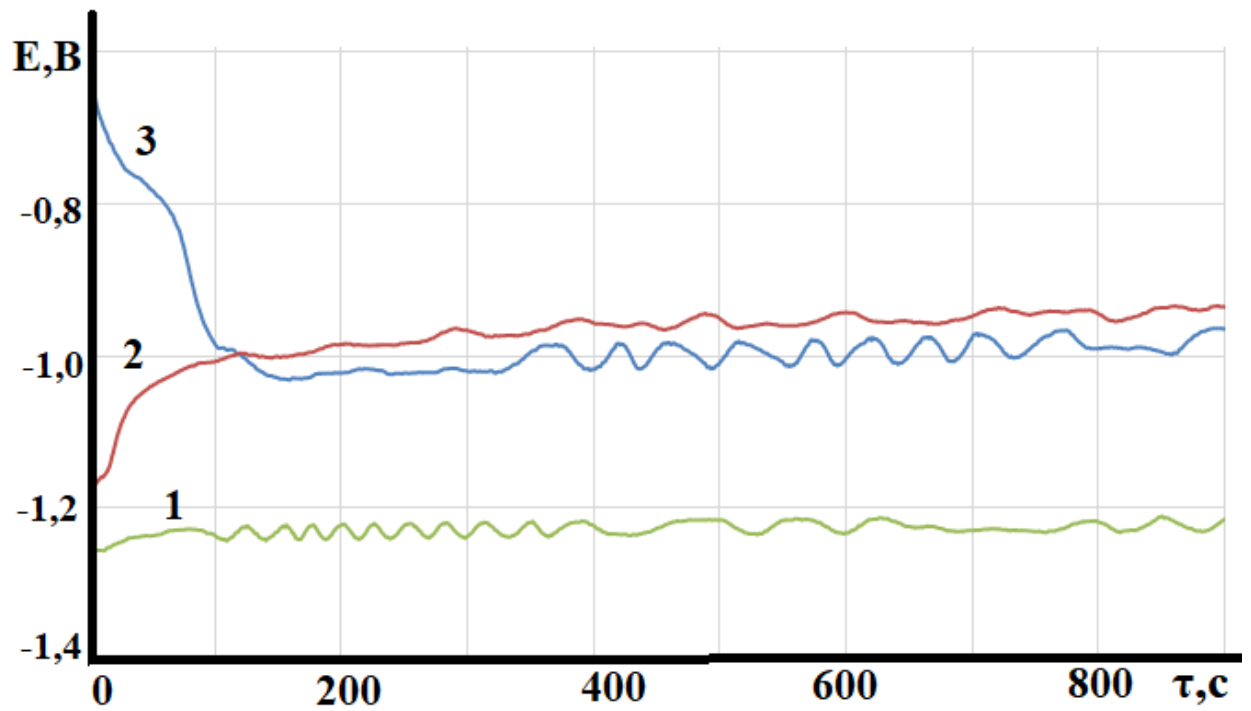
2

б)

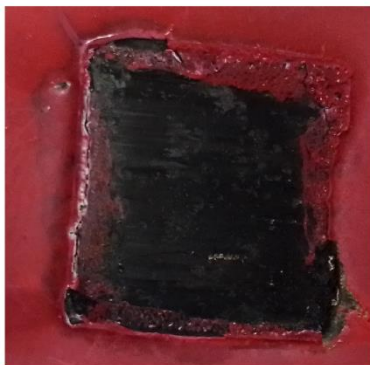
1 – без попередньої анодної обробки;

2 – з попередньою анодною обробкою протягом 15 хвилин за густини струму  $0,2 \text{ A/дм}^2$

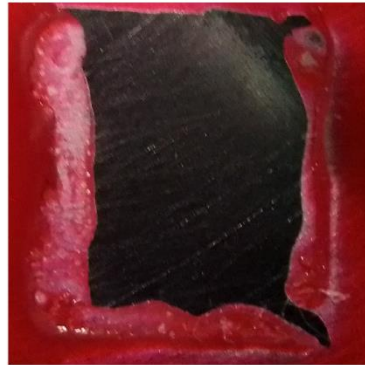
Рисунок 3.14 – Хронопотенциометричні криві (а) зняті в електроліті «чорного» нікелювання № 3 за густини струму  $0,2 \text{ A/дм}^2$  та фото поверхні зразків після експерименту (б).



а)



1



2



3

б)

1,2 – без попередньої анодної обробки;

3 – з попередньою анодною обробкою протягом 15 хвилин за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$

Рисунок 3.15 – Хронопотенциометричні криві (а) зняті в електроліті «чорного» нікелювання № 4 за густини струму  $2 \text{ А/дм}^2$  (1) та  $0,2 \text{ А/дм}^2$  фото поверхні зразків після експерименту (б).

### 3.3 Порівняльна характеристика електродитів для нанесення «чорного» нікелевого покриття

На рисунку 3.16 наведено фото «чорних» нікелевих покриттів нанесених на зразки із сталі 08кп за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  протягом

|                                                                                      |  | Електроліт |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|------------|
|    |  | №1         |
|   |  | №2         |
|  |  | №3         |
|  |  | №4         |

Рисунок 3.16 – Покриття на сталі 08кп зняті в електроліті «чорного» нікелювання за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  протягом 15 хвилин.

п'ятнадцяти хвилин з вище описаних електролітів. З хлоридного електроліту №1 осаджене покриття має темно сіре забарвлення з стальним блиском, що вказує на не можливість за даних параметрів катодного процесу сформувати достатню концентрацію оксиду нікелю в об'ємі нікелевого покриття. Покриття отримані з електролітів №2 та 3, які містять роданід калію, мають насичений чорний колір. Покриття з електроліту №3, який містить добавку «black nickel», має глянцевою поверхню, що, ймовірно, викликано вирівнюючою дією поверхнево активних речовин. Нікелеве покриття, яке нанесене з електроліту № 4, має глянцевою чорну поверхню з білесим відливом. Білі відтінки в покритті, ймовірно, викликані включенням а нікелевий осад оксиду цинку, що вказує на підлучення за даних умов приелектродного шару до рН осадження нерозчинних сполук цинку.

На рисунку 3.17 позиція 1 наведено фото отриманого покриття з електроліту №4, що нанесено за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  протягом 5 хвилин. Покриття також, як і у випадку з більш тривалим осадженням, має білі включення. Добре відомо, що свіжеосадженні оксиди та гідроксиди цинку легко розчинні у кислотах. Тому для селективного видалення з поверхні сполук цинку зразок було занурено на 5 секунд в 15% розчин соляної кислоти. На рисунку 3.17 позиція 2 добре видно лінію занурення. Поверхня осаду після обробки соляною кислотою значно потемнішала, що вказує на видалення оксиду цинку з нікелевого покриття. Але вході травлення спостерігався характерний запах сірководню, що вказує також на руйнування сульфідів, які надають забарвлення покриттю. Тому такий метод покращення оптичних властивостей покриття є малоефективним.

Для отримання якісних забарвлених покриттів важливим параметром є тривалість нанесення. На рисунках 3.18-3.20 наведено фото «чорних» нікелевих покриттів нанесених із електролітів №2 та 3 за густин струму  $0,2$  та  $0,3 \text{ А/дм}^2$  за різної тривалості процесу. Для обох електролітів характерно наростання інтенсивності чорного забарвлення зі збільшенням тривалості

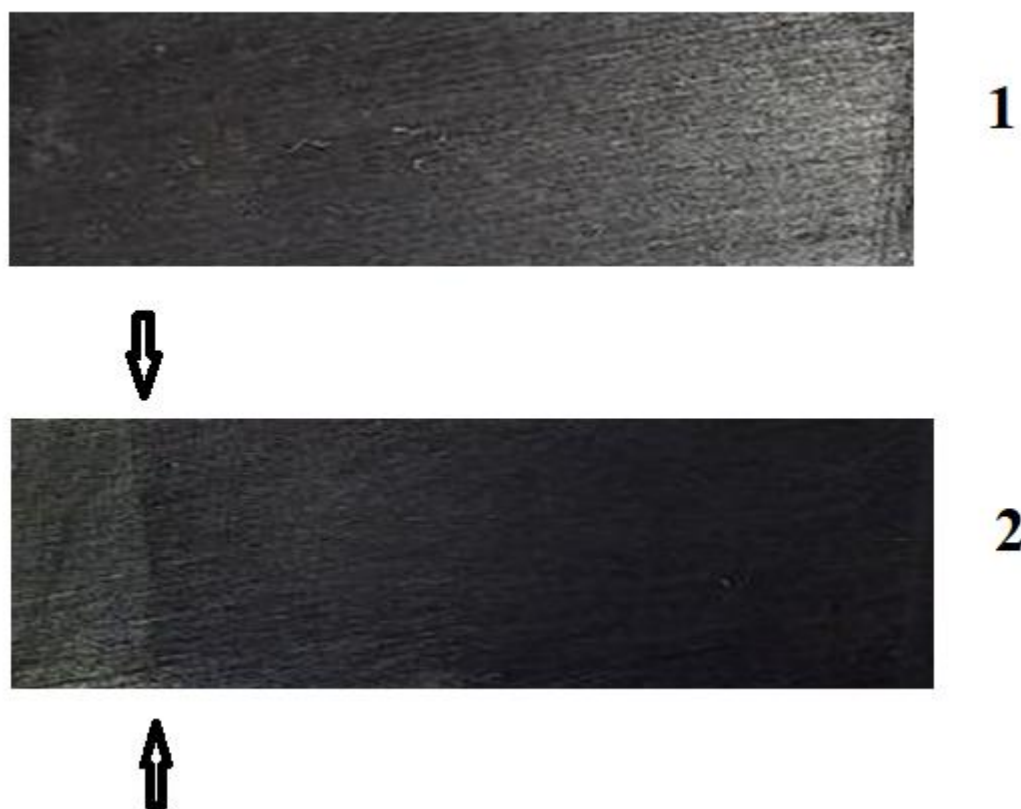
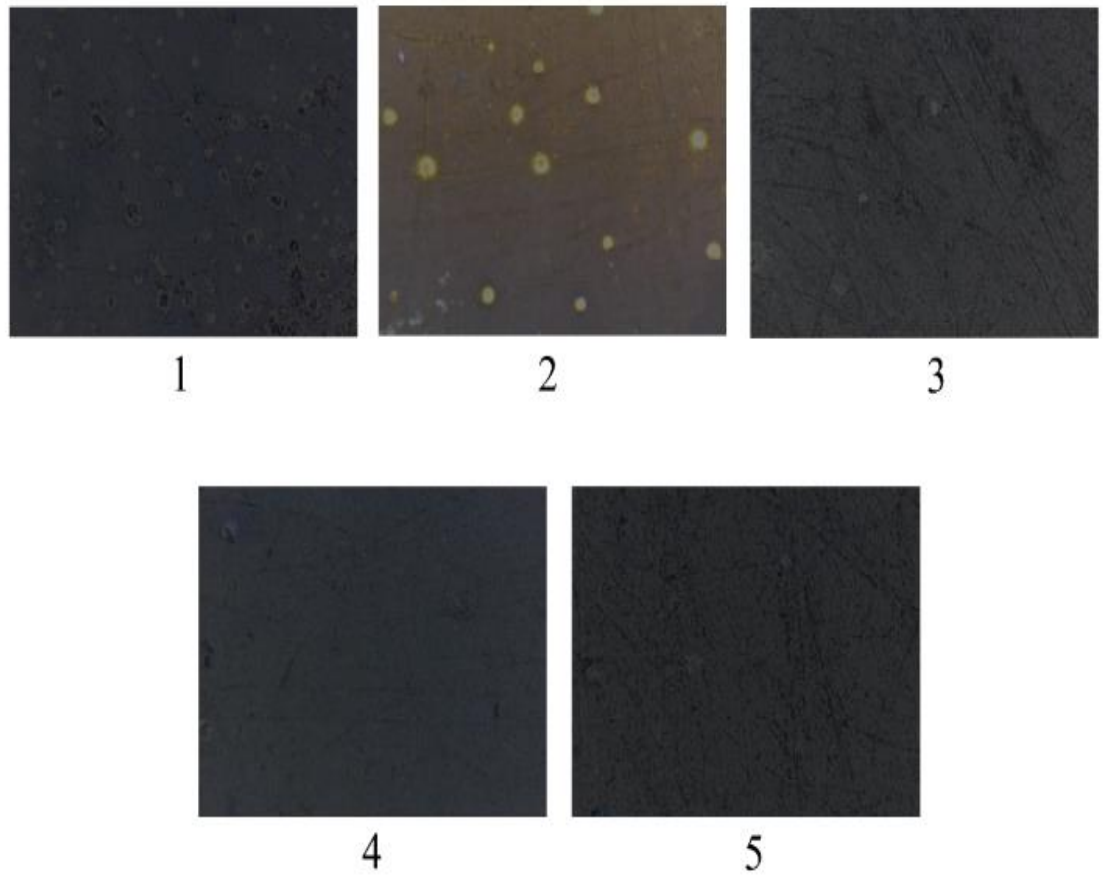


Рисунок 3.17 – Зразок покриття на сталі 08кп нанесене в електроліті «чорного» нікелювання № 4 за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  протягом 5 хвилин без обробки (1) та обробкою в 15% розчині соляної кислоти тривалістю 5 секунд (2). Стрілками вказана межа занурення в розчин кислоти.

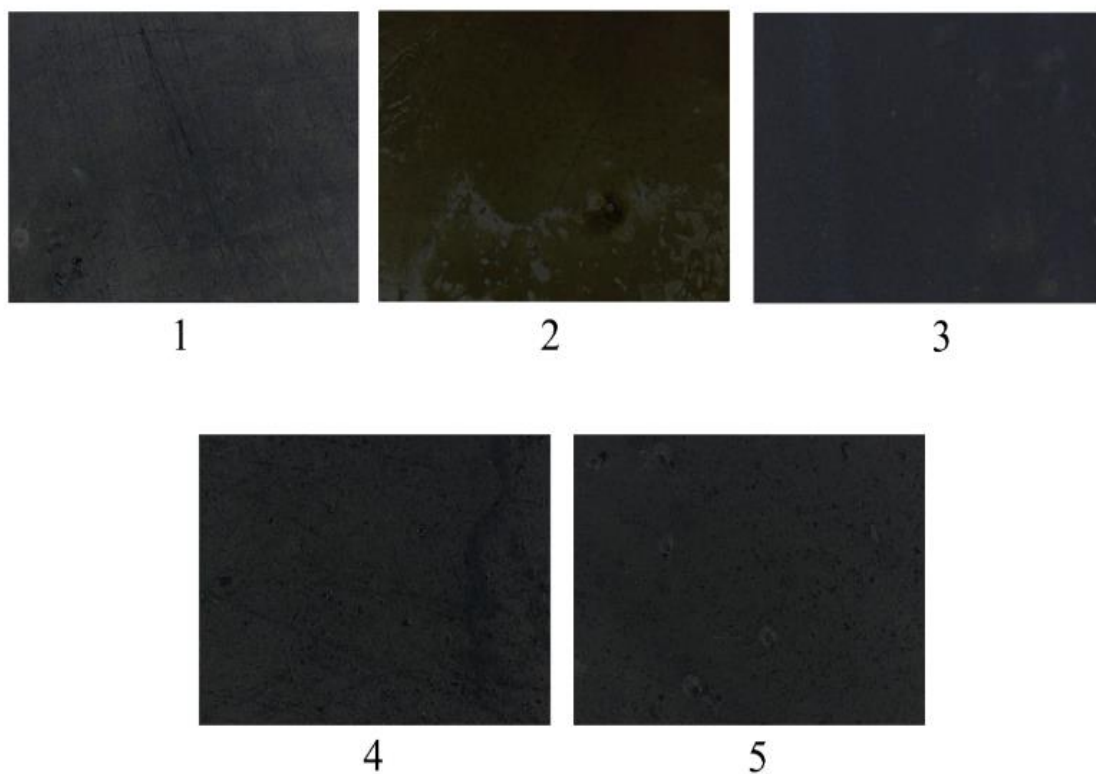
осадження. При цьому на якість осадів більш впливає склад електроліту, ніж густина струму в досліджених межах. Отримані результати вказують, що за густин струму в межах від  $0,2$  до  $0,3 \text{ А/дм}^2$  оптимальним є час осадження від десяти до п'ятнадцяти хвилин. Введення добавки «black nickel» в електроліт №2 покращує якість отриманих покриттів.

На рисунках 3.21 та 3.22 представлено фото покриттів нанесених на



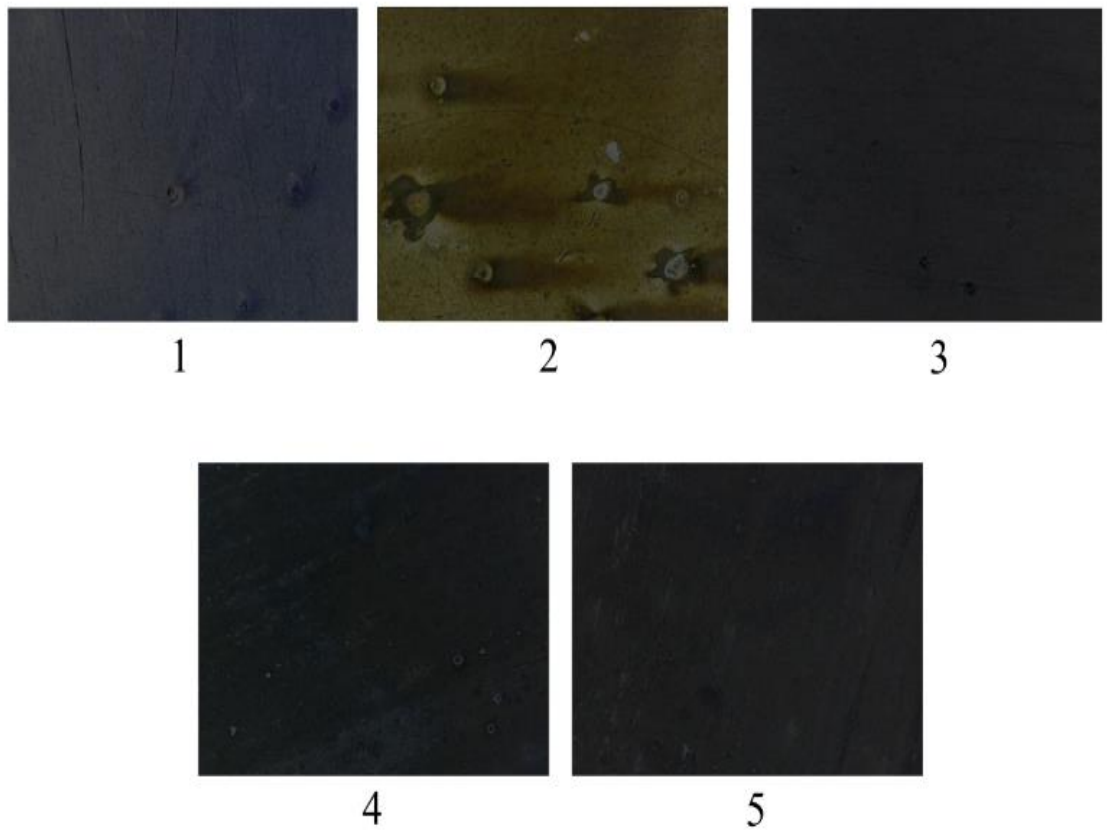
Час осадження, хв: : 1 – 0,5 ; 2 – 1 ; 3 – 5 ; 4 – 10; 5 – 15.

Рисунок 3.18. – Чорні нікелеві покриття отримані з електроліту «чорного нікелювання» №2 за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$



Час осадження, хв: : 1 – 0,5 ; 2 – 1 ; 3 – 5 ; 4 – 10; 5 – 15.

Рисунок 3.19 – Чорні нікелеві покриття отримані з електроліту «чорного» нікелювання №3 за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$ .

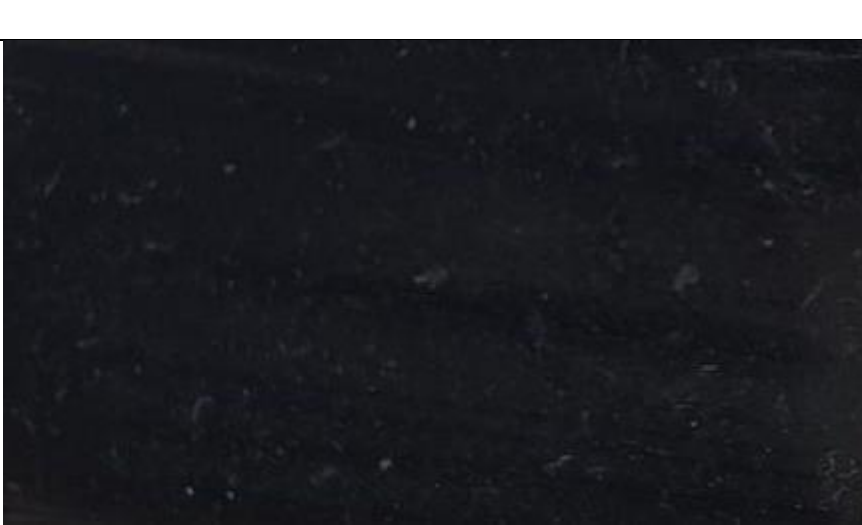


Час осадження, хв: : 1 – 0,5 ; 2 – 1 ; 3 – 5 ; 4 – 10; 5 – 15.

Рисунок 3.20 – Чорні нікелеві покриття, отримані з електроліту «чорного» нікелювання №3 за густини струму  $0,3 \text{ А/дм}^2$ .

|                                                                                      |  | Електроліт |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|------------|
|    |  | №1         |
|   |  | №2         |
|  |  | №3         |
|  |  | №4         |

Рисунок 3.21 – Покриття на міді М1нанесені в електроліті «чорного» нікелювання за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$  протягом 15 хвилин.

|                                                                                      |  |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|---|
|    |  | 1 |
|                                                                                      |  |   |
|   |  | 2 |
|                                                                                      |  |   |
|  |  | 3 |

Час осадження, хв.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15.

Рисунок 3.21 – Покриття на алюмінієвому сплаві АМг2 нанесені в електроліті «чорного» нікелювання № 3 за густини струму 0,2 А/дм<sup>2</sup>.

Мідь та алюмінієвий сплав АМг2. Як і у випадку зі сталлюю основою, покриття нанесені на мідь з хлоридного електроліту №1 мають темно сіре забарвлення з сталлюм блиском, що вказує на не можливість за даних параметрів катодного процесу сформувати достатню концентрацію оксиду нікелю в об'ємі нікелевого покриття. Покриття отримане з електроліту №2 яке містять роданід калію, має чорний колір із зеленкуватим відливом, який ймовірно, викликаний дифузією міді через пори матової нікелевої підложки в покриття «чорного» нікелю. Покриття з електроліту №3, який містить роданід калію та добавку «black nickel», має рівномірну чорну глянцеу поверхню, що, ймовірно, викликано вирівнюючою дією поверхнево активних речовин. Нікелеве покриття, яке нанесене з електроліту № 4, має чорну поверхню з білими плямами та частково відшаровується. Це, ймовірно, викликано включенням а нікелевий осад оксиду цинку.

Подібність характеру осадів «чорного» нікелю на сталі та міді пояснюється тим, що фактично формування «чорного» нікелевого покриття іде на підшарі матового нікелю. За таких умов при достатній товщині матового нікелю вплив основи на чорноту покриття нівелюється.

Осадження на алюмінієвий сплав проводили виключно з електроліту №3, який найкраще зарекомендував себе при осадженні на сталлю та мідну основу. Наносили покриття підшару матового нікелю після подвійної цинкатної обробки поверхні алюмінієвого сплаву. Осадження «чорного» нікелевого покриття проводили за густини стуму  $0,2 \text{ A/дм}^2$ . Для отримання якісного насиченого чорного покриття достатньо від десяти до п'ятнадцяти хвилин.

Підсумовуючи отримані результати, можна стверджувати, що серед досліджених електролітів, найкращим для формування якісного «чорного» нікелевого покриття є електроліт №3 до складу якого входить роданід калію та добавка «black nickel». Оптимальним осадження якісного покриття

відбувається за густини стуму від 0,2 до 0,3 А/дм<sup>2</sup> тривалістю від десяти до п'ятнадцяти хвилин.

Опираючись на отримані результати та довідникові дані запропоновано технологічні регламенти для нанесення «чорного» нікелевого покриття на сталь, мідь та сплав алюмінію АМг 2.

### 3.4 Технологічні карти нанесення «чорного» нікелевого покриття на сталь, мідь та сплави алюмінію

Таблиця 3.1 – Технологічна карта нанесення «чорного» нікелевого покриття на сталь

| №   | Операція                               | Склад розчину і концентрація                |                   | Режим           |       |                                    |       | Примітки |
|-----|----------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-----------------|-------|------------------------------------|-------|----------|
|     |                                        | Найменування та хімічна формула компонентів | г/дм <sup>3</sup> | Час обробки, хв | t °C  | Густина струму, А·дм <sup>-2</sup> | pH    |          |
| 1   | 2                                      | 3                                           | 4                 | 5               | 6     | 7                                  | 8     | 9        |
| 010 | Монтаж деталей на підвіски             |                                             | -                 | -               | -     | -                                  | -     | -        |
| 020 | Знежирення хімічне                     | Карбонат натрію<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 25-30             | 10              | 60-70 | -                                  | 10-12 |          |
|     |                                        | Фосфат натрію<br>$\text{Na}_3\text{PO}_4$   | 40-50             |                 |       |                                    |       |          |
|     |                                        | Силікат натрію<br>$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ | 2-10              |                 |       |                                    |       |          |
| 030 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                             |                   | 1-3             | 40-50 |                                    |       |          |

|     |                                      |                                                                                                                                                                              |                         |        |       |     |     |   |
|-----|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------|-------|-----|-----|---|
| 040 | Промивання в холодній проточній воді |                                                                                                                                                                              |                         | 1-3    | 15-35 |     |     |   |
| 1   | 2                                    | 3                                                                                                                                                                            | 4                       | 5      | 6     | 7   | 8   | 9 |
| 050 | Травлення хімічне                    | Кислота хлоридна<br>HCl<br><br>Катапін                                                                                                                                       | 120-200<br><br>40-50    | 10     | 15-35 | -   | -   |   |
| 060 | Промивання в холодній проточній воді |                                                                                                                                                                              |                         | 1-3    | 15-35 |     |     |   |
| 070 | Активація хімічна                    | Кислота сірчана<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                                            | 50-100                  | 30 сек | 15-35 |     |     |   |
|     | промивання                           |                                                                                                                                                                              |                         |        |       |     |     |   |
| 080 | Нікелювання матове                   | Сульфат нікелю<br>NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O<br><br>Хлорид нікелю<br>NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O<br><br>Кислота борна<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 250<br><br>60<br><br>30 | 50     | 15-35 | 1,0 | 5,2 |   |
| 090 | Уловлювання в непроточній воді       |                                                                                                                                                                              |                         | 3-5    | 15-35 |     |     |   |

|     |                                      |     |       |  |  |  |
|-----|--------------------------------------|-----|-------|--|--|--|
| 100 | Промивання в теплій непроточній воді | 1-3 | 40-60 |  |  |  |
|-----|--------------------------------------|-----|-------|--|--|--|

| 1   | 2                                    | 3                                                                                                                                                                                                                                                                           | 4                                                          | 5                          | 6     | 7   | 8   | 9 |
|-----|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|-----|-----|---|
| 110 | Нікелювання чорне                    | Сульфат нікелю<br>$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>Сульфат цинку<br>$\text{ZnSO}_4$<br>Роданід калію<br>$\text{KSCN}$<br>Сульфат амонію<br>$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$<br><br>Змочуюча добавка<br>«nickel additiv 3»<br>Технологічна добавка<br>«Black nickel» | 200<br><br>25<br><br>15<br><br>35<br><br>30 мл<br><br>1 мл | 15                         | 25-35 | 0,2 | 3-6 |   |
| 120 | Уловлювання в непроточній воді       |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                            | 3-5                        | 15-35 |     |     |   |
| 130 | Промивання в теплій непроточній воді |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                            | 1-3                        | 40-60 |     |     |   |
| 140 | Сушка теплим повітрям                |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                            | До<br>повного<br>висихання |       |     |     |   |

|     |                             |          |  |  |  |  |
|-----|-----------------------------|----------|--|--|--|--|
|     |                             | поверхні |  |  |  |  |
| 150 | Демонтаж деталей з підвіски | 1-3      |  |  |  |  |

Таблиця 3.2 – Технологічна карта нанесення «чорного» нікелевого покриття на мідь

| №   | Операція                               | Склад розчину і концентрація                                                                                                                                 |                                | Режим           |       |                                    |       | Примітки |
|-----|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|------------------------------------|-------|----------|
|     |                                        | Найменування та хімічна формула компонентів                                                                                                                  | г/дм <sup>3</sup>              | Час обробки, хв | t °C  | Густина струму, А·дм <sup>-2</sup> | pH    |          |
| 1   | 2                                      | 3                                                                                                                                                            | 4                              | 5               | 6     | 7                                  | 8     | 9        |
| 010 | Монтаж деталей на підвіски             |                                                                                                                                                              | -                              | -               | -     | -                                  | -     | -        |
| 020 | Знежирення хімічне                     | Карбонат натрію<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>Фосфат натрію<br>Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>Силікат натрію<br>Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 25-30<br><br>40-50<br><br>2-10 | 10              | 60-70 | -                                  | 10-12 |          |
| 030 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                                                                                                                                              |                                | 1-3             | 40-50 |                                    |       |          |
| 040 | Промивання в холодній проточній воді   |                                                                                                                                                              |                                | 1-3             | 15-35 |                                    |       |          |
| 050 | Травлення хімічне                      | Нітрат натрію<br>NaNO <sub>3</sub>                                                                                                                           | 260-280                        | 30 сек          | 15-35 | -                                  | -     |          |

|     |                                      |                                                                                                                                                                               |                                 |       |       |     |     |   |
|-----|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------|-------|-----|-----|---|
|     |                                      | Кислота сірчана<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$                                                                                                                                    | 1000                            |       |       |     |     |   |
| 1   | 2                                    | 3                                                                                                                                                                             | 4                               | 5     | 6     | 7   | 8   | 9 |
| 060 | Промивання в холодній проточній воді |                                                                                                                                                                               |                                 | 1-3   | 15-35 |     |     |   |
| 070 | Активація хімічна                    | Кислота сірчана<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$                                                                                                                                    | 50-100                          | 5 сек | 15-35 |     |     |   |
| 080 | Нікелювання матове                   | Сульфат нікелю<br>$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br><br>Хлорид нікелю<br>$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br><br>Кислота борна<br>$\text{H}_3\text{BO}_3$ | 250<br><br><br>60<br><br><br>30 | 50    | 15-35 | 1,0 | 5,2 |   |
| 090 | Уловлювання в непроточній воді       |                                                                                                                                                                               |                                 | 3-5   | 15-35 |     |     |   |
| 100 | Промивання в теплій непроточній воді |                                                                                                                                                                               |                                 | 1-3   | 40-60 |     |     |   |

| 1   | 2                                    | 3                                                                                                                                                                                                                                                                               | 4                                                          | 5                          | 6     | 7   | 8   | 9 |
|-----|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|-----|-----|---|
| 110 | Нікелювання чорне                    | Сульфат нікелю<br>$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>Сульфат цинку<br>$\text{ZnSO}_4$<br>Роданід калію<br>$\text{KSCN}$<br>Сульфат амонію<br>$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$<br><br>Змочуюча добавка<br>«nickel additiv 3»<br><br>Технологічна добавка<br>«Black nickel» | 200<br><br>25<br><br>15<br><br>35<br><br>30 мл<br><br>1 мл | 15                         | 25-35 | 0,2 | 3-6 |   |
| 120 | Уловлювання в непроточній воді       |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                            | 3-5                        | 15-35 |     |     |   |
| 130 | Промивання в теплій непроточній воді |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                            | 1-3                        | 40-60 |     |     |   |
| 140 | Сушка теплим повітрям                |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                            | До<br>повного<br>висихання | 50    |     |     |   |

|     |                             |          |  |  |  |  |
|-----|-----------------------------|----------|--|--|--|--|
|     |                             | поверхні |  |  |  |  |
| 150 | Демонтаж деталей з підвіски | 1-3      |  |  |  |  |

Таблиця 3.3 – Технологічна карта нанесення «чорного» нікелевого покриття на алюмінієвий сплав АМг2

| №   | Операція                              | Склад розчину і концентрація                                                                                                                                         |                                        | Режим           |       |                                    |       | Примітки |
|-----|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|-------|------------------------------------|-------|----------|
|     |                                       | Найменування та хімічна формула компонентів                                                                                                                          | г/дм <sup>3</sup>                      | Час обробки, хв | t °C  | Густина струму, А·дм <sup>-2</sup> | pH    |          |
| 1   | 2                                     | 3                                                                                                                                                                    | 4                                      | 5               | 6     | 7                                  | 8     | 9        |
| 010 | Монтаж деталей на підвіски            |                                                                                                                                                                      | -                                      | -               | -     | -                                  | -     | -        |
| 020 | Знежирення хімічне                    | Карбонат натрію<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br><br>Фосфат натрію<br>Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br><br>Силікат натрію<br>Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 25-30<br><br><br>40-50<br><br><br>2-10 | 10              | 60-70 | -                                  | 10-12 |          |
| 030 | Промивання в теплій деонізованій воді |                                                                                                                                                                      |                                        | 2-3             | 40-50 |                                    |       |          |
| 040 | Промивання в холодній проточній воді  |                                                                                                                                                                      |                                        | 2-3             | 15-35 |                                    |       |          |

|     |                                        |                                                                                      |         |        |       |   |   |                                                                                                                                                                 |
|-----|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|-------|---|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 050 | Травлення хімічне                      | Гідроксид натрію<br>NaOH                                                             | 80-100  | 5      | 15-35 | - | - |                                                                                                                                                                 |
| 1   | 2                                      | 3                                                                                    | 4       | 5      | 6     | 7 | 8 | 9                                                                                                                                                               |
| 060 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                                                                      |         | 2-3    | 40-50 |   |   |                                                                                                                                                                 |
| 070 | Промивання в холодній проточній воді   |                                                                                      |         | 2-3    | 15-35 |   |   |                                                                                                                                                                 |
| 080 | Освітлення хімічне                     | Кислота азотна<br>HNO <sub>3</sub>                                                   | 60%     | 1-2    | 15-35 | - | - |                                                                                                                                                                 |
| 090 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                                                                      |         | 2-3    | 40-50 |   |   |                                                                                                                                                                 |
| 100 | Активація хімічна                      | Кислота хлоридна<br>HCl                                                              | 150     | 1-2    | 15-35 |   |   |                                                                                                                                                                 |
| 110 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                                                                      |         | 2-3    | 40-50 |   |   |                                                                                                                                                                 |
| 120 | Цинкування хімічне                     | Оксид цинку<br>ZnO                                                                   | 70-100  | 40 сек |       |   |   | В процесі<br>необхідне<br>покачування<br>деталей на<br>підвісці.<br><br>Хімічне<br>цинкування з<br>подальшим<br>видаленням<br>покриття<br>проводиться<br>двічі. |
|     |                                        | Гідроксид натрію<br>NaOH                                                             | 450-500 |        |       |   |   |                                                                                                                                                                 |
|     |                                        | Сегнетова сіль<br>KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 10-20   |        |       |   |   |                                                                                                                                                                 |

|  |  |                                  |   |  |  |  |  |  |
|--|--|----------------------------------|---|--|--|--|--|--|
|  |  | Нітрат натрію<br>$\text{NaNO}_3$ | 1 |  |  |  |  |  |
|--|--|----------------------------------|---|--|--|--|--|--|

| 1   | 2                                      | 3                                                                                                                                                                                        | 4                                                   | 5      | 6     | 7 | 8 | 9                                                                |
|-----|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------|-------|---|---|------------------------------------------------------------------|
| 130 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                                                                                                                                                                          |                                                     | 2-3    | 40-50 |   |   |                                                                  |
| 140 | Травлення хімічне                      | Кислота хлоридна<br>HCl                                                                                                                                                                  | 150                                                 | 1-2    | 15-35 |   |   |                                                                  |
| 150 | Промивання в теплій деіонізованій воді |                                                                                                                                                                                          |                                                     | 2-3    | 40-50 |   |   |                                                                  |
| 160 | Цинкування хімічне                     | Оксид цинку<br>ZnO<br><br>Гідроксид натрію<br>NaOH<br><br>Сегнетова сіль<br>KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br><br>Нітрат натрію<br>NaNO <sub>3</sub> | 70-100<br><br><br>450-500<br><br><br>10-20<br><br>1 | 40 сек |       |   |   | В процесі<br>необхідне<br>покачування<br>деталей на<br>підвісці. |
| 170 | Активація хімічна                      | Кислота хлоридна<br>HCl                                                                                                                                                                  | 150                                                 | 1-2    | 15-35 |   |   |                                                                  |
| 180 | Промивання в деіонізованій воді        |                                                                                                                                                                                          |                                                     | 1-2    | 15-35 |   |   |                                                                  |

| 1   | 2                                    | 3                                                                                                                                                                                                                                                                       | 4                                                          | 5   | 6     | 7   | 8   | 9 |
|-----|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----|-------|-----|-----|---|
| 190 | Нікелювання матове                   | Сульфат нікелю<br>$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>Хлорид нікелю<br>$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>Кислота борна<br>$\text{H}_3\text{BO}_3$                                                                                                   | 250<br><br>60<br><br>30                                    | 50  | 15-35 | 1,0 | 5,2 |   |
| 200 | Уловлювання в непроточній воді       |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                            | 3-5 | 15-35 | -   | -   | - |
| 210 | Промивання в теплій непроточній воді |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                            | 1-3 | 40-60 |     |     |   |
| 220 | Нікелювання чорне                    | Сульфат нікелю<br>$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>Сульфат цинку<br>$\text{ZnSO}_4$<br>Роданід калію<br>$\text{KSCN}$<br>Сульфат амонію<br>$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$<br>Змочуюча добавка<br>«nickel additiv 3»<br>Технологічна добавка<br>«Black nickel» | 200<br><br>25<br><br>15<br><br>35<br><br>30 мл<br><br>1 мл | 15  | 15-35 | 0,2 | 3-6 |   |

| 1   | 2                                    | 3 | 4 | 5                                      | 6     | 7 | 8 | 9 |
|-----|--------------------------------------|---|---|----------------------------------------|-------|---|---|---|
| 230 | Уловлювання в непроточній воді       |   |   | 3-5                                    | 15-35 | - | - | - |
| 240 | Промивання в теплій непроточній воді |   |   | 1-3                                    | 40-60 |   |   |   |
| 250 | Сушка теплим повітрям                |   |   | До<br>повного<br>висихання<br>поверхні | 50    |   |   |   |
| 260 | Демонтаж деталей з підвіски          |   |   | 1-3                                    |       |   |   |   |

### 3. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЄКТУ

#### 4.1 Визначення цінностей пропозиції стартап проєкту

Розробка стартап проєкту була проведена з використанням рекомендацій викладених в методичних вказівках [39].

Розглянемо можливість комерціалізації технології нанесення чорних нікелевих покриттів. Проаналізуємо зовнішній та внутрішній ринки чорних покриттів, визначимо фактори успіху, розрахуємо собівартість 10000 м<sup>2</sup> покриття, сформуємо бізнес модель комерціалізації

Таблиця 4.1 – Цінність пропозиції

| № | Цінність                                    | Характеристика                                                                                                                                                                                                                                             |
|---|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Послуги                                     | Електроліт чорного нікелювання для використання на підприємствах;<br>Нанесення чорного покриття на власних потужностях;<br>Технічна підтримка, обслуговування обладнання, консультації стосовно роботи;<br>Технологія (патент) нанесення чорного покриття; |
| 2 | Проблеми споживача, які вирішує наш продукт | Заміна токсичних у роботі хромових покриттів, простіша утилізація відходів виробництва;<br>Зменшення собівартості систем для нагріву води<br>Забезпечення компаній та дистриб'юторів виробами з функціональним або декоративним гальванічним покриттям     |

Продовження таблиці 4.1

|   |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 | Бонуси для споживача    | <p>Гарантія якості та довговічності нанесеного покриття;</p> <p>Гарантія якості та довговічності електроліту;</p> <p>Простота у застосуванні технології;</p> <p>Для постійних клієнтів знижки на обслуговування обладнання та електроліту;</p> <p>Курси з підвищення кваліфікації для працівників підприємств.</p> |
| 4 | Продуктова лінійка      | <p>Електроліт для нанесення чорного нікелю</p> <p>Електроліт для нанесення нікелевого підшару</p> <p>Лінія для нанесення чорного нікелевого покриття</p>                                                                                                                                                           |
| 5 | Унікальність пропозиції | <p>Якісні чорні покриття, що можуть виконувати функцію декоративних та функціональних у сонячних колекторах;</p> <p>Екологічність запропонованої технології та продуктів для працівників та споживачів;</p> <p>Довговічність і надійність покриття;</p>                                                            |

## 4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу

Таблиця 4.2– Аналіз факторів зовнішнього середовища

| Загрози                              |                      |                                                                                                                                                    | Можливості                                 |                      |                                                                                                                |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Сутність загрози                     | Ймовірність настання | Вплив на цінність розробки                                                                                                                         | Сутність загрози                           | Ймовірність настання | Вплив на цінність розробки                                                                                     |
| <b>Економіка</b>                     |                      |                                                                                                                                                    |                                            |                      |                                                                                                                |
| Рівень економічної стійкості регіону | 50%                  | 100%<br>(економічна нестабільність у регіоні може вплинути на собівартість продукції, або попит на неї, внаслідок закриття підприємств-споживачів) | Рентабельність даної технології            | 85%                  | 50%<br>(рентабельність технології виготовлення розширює можливості для її використання)                        |
| Інфляція                             | 65%                  | 50%<br>(через інфляцію, ціна на продукт зростає, що може зменшити попит)                                                                           | Доступність до ринку кредитів і запозичень | 70%                  | 70%<br>(Додаткові кошти дозволять модернізувати, або розширити виробництво)                                    |
| <b>Географія</b>                     |                      |                                                                                                                                                    |                                            |                      |                                                                                                                |
| Розташування території на мапі світу | 60%                  | 80%<br>(великий кордон з т.зв. «росією» відлякує іноземних інвесторів)                                                                             | Розташування території на мапі світу       | 80%                  | 40%<br>(Розвинена мережа доріг та близьке розташування споживачів полегшують збут продукції та надання послуг) |

Продовження таблиці 4.2

|                                                                   |     |                                                                                                            |                                                                               |     |                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Доступність чи недоступність закордонних ринків                   | 70% | 40%<br>(пропозиція на іноземних ринках від місцевих виробників суттєво ускладнює вихід за кордон)          | Економічні закони на території: швидкість ухвалення, впровадження, реалізації | 80% | 50%<br>(комп'ютеризація надання державних послуг пришвидшує процеси ухвалення рішень, впровадження та оплати податків) |
| <b>Політика</b>                                                   |     |                                                                                                            |                                                                               |     |                                                                                                                        |
| Втрата ринку збуту внаслідок бойових дій                          | 90% | 100%<br>(Підприємства-споживачі можуть зазнати руйнувань внаслідок військових дій)                         | Вступ країни до міжнародних організацій, союзів, об'єднань                    | 70% | 95%<br>(Розширення ринків збуту, можливість залучення додаткових інвестицій за рахунок грантів/програм)                |
| Руйнування потужностей виробництва                                | 80% | 100%<br>(Унеможливлення виробництва продукції)                                                             | Спрощення системи оподаткування                                               | 80% | 70%<br>(Зниження собівартості за рахунок зменшення податків)                                                           |
| <b>Науково-технологічний прогрес (НТП)</b>                        |     |                                                                                                            |                                                                               |     |                                                                                                                        |
| Рівень готовності до фінансових витрат при впровадженні інновацій | 30% | 30%(через ризики, що несе військовий час, фінансові витрати на інновації можуть виявитись не виправданими) | Готовність впроваджувати інновації                                            | 60% | 60%<br>(Впровадження інновацій для підвищення якості продукції зміцнить позиції стосовно конкурентів)                  |
| Технологічні складнощі при запровадженні інновацій                | 50% | 100%<br>(необхідність фінансових та часових витрат для запровадження підвищують собівартість продукту)     | Відкриття дослідного центру                                                   | 80% | 30%<br>(Можливість заключення угод з ВНЗ для навчання кадрів на базі виробництва, з подальшим працевлаштуванням)       |

Таблиця 4.3 – Аналіз факторів внутрішньо-оперативного середовища

| Загрози                                         |                      |                                                                                                    | Можливості                             |                      |                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Сутність загрози                                | Ймовірність настання | Вплив на цінність розробки                                                                         | Сутність загрози                       | Ймовірність настання | Вплив на цінність розробки                                                                                                     |
| <b>Постачальники</b>                            |                      |                                                                                                    |                                        |                      |                                                                                                                                |
| Втрата основного постачальника сировини         | 50%                  | 60%<br>(Доступність сировини впливає на її вартість, що чинить вплив на кінцеву вартість продукту) | Запаси і резерви                       | 60%                  | 60%<br>(В умовах зменшення кількості конкурентів, у постачальника більше сировини буде йти на склад)                           |
| Страховання                                     | 50%                  | 30%<br>(Для зацікавленості інвесторів та покупців необхідна наявність страхування)                 | Відповідальність                       | 100%                 | 100%<br>(Відповідальність постачальника виключає можливості зупинки підприємства через брак сировини)                          |
| Нерегулярність поставок сировини                | 50%                  | 60%<br>(Перебої з поставками призводять до зменшення продуктивності і виробництва)                 | Ритмічність                            | 80%                  | 70%<br>(Ритмічність поставок дозволяє оптимально використовувати сировину без зайвого нагромадження на складських приміщеннях) |
| <b>Конкуренти</b>                               |                      |                                                                                                    |                                        |                      |                                                                                                                                |
| Поява конкурента з більш досконалою технологією | 50%                  | 10%<br>(частина споживачів може віддати перевагу конкуренту)                                       | Поява конкуренту з аналогічним товаром | 0%                   | 0%                                                                                                                             |

Продовження таблиці 4.3

|                                          |     |                                                                                              |                                                                          |     |                                                                                                                       |
|------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Поява конкурента з аналогічним продуктом | 20% | 30%                                                                                          | У конкурента дорожча вартість продукції та довші терміни її виготовлення | 30% | 30%<br>(споживачі будуть звертатись до нашого підприємства)                                                           |
| Межі території дії                       | 20% | 30%<br>(Конкурент з більшим охопленням території може витіснити підприємство з ринку)        | Ставлення до споживача                                                   | 50% | 60%<br>(дозволяє залучити більше споживачів)                                                                          |
| <b>Посередники</b>                       |     |                                                                                              |                                                                          |     |                                                                                                                       |
| Територіальне розташування               | 20% | 20%<br>(занадто далеко розташування ускладнює логістику, що призводить до додаткових витрат) | Збільшення прибутковості за рахунок зміни посередника                    | 20% | 20%<br>(Збільшення об'ємів продажу і прибутку відповідно)                                                             |
| Зміна посередника                        | 50% | 50%<br>(Додаткові фінансові витрати)                                                         | Пільги, знижки, преференції                                              | 30% | 35%<br>(Підвищує дохід підприємства)                                                                                  |
| <b>Споживачі</b>                         |     |                                                                                              |                                                                          |     |                                                                                                                       |
| Зменшення обсягу споживання продукції    | 70% | 50%<br>(зменшення прибутку)                                                                  | Збільшення обсягів споживання                                            | 30% | 50%<br>(збільшення прибутку, що дозволяє спрямувати додаткові ресурси на розвиток підприємства )                      |
| Бажаний обсяг споживання                 | 15% | 40%(Невідповідність очікуванням може знизити привабливість для деяких споживачів)            | Вимоги                                                                   | 60% | 50%<br>(Низькі вимоги до продукту дозволяють утримувати високу привабливість для споживача за великої кількості умов) |

Висновок:

Найбільшу увагу потрібно звернути на постачальників та фактори, що пов'язані із матеріальним забезпеченням, доступ до ринків сировини для забезпечення стабільного технологічного процесу.

Найбільш важливими є фактори, що впливають на постачальників сировини, фактори, пов'язані з матеріальним забезпеченням, географічним положенням, що може впливати на: 1) доступ до ринків сировини, для забезпечення стабільної роботи; 2) на доставку продукту до споживача;

#### **4.3 Визначення ключових факторів успіху розробки (за методом Шонфельда)**

Метод Шонфельда належить до експертних методів оцінки та застосовується для визначення конкурентних переваг продукції підприємства порівняно з продукцією конкурентів. Цей метод включає створення графіку, який візуалізує переваги, що полегшує керівникові прийняття рішення на основі наданої інформації. Послідовність виконання методу включає наступні етапи:

1. Складається перелік характеристик продукції, які підприємство визнає важливими для своєї продукції.
2. Визначається вагомість кожної характеристики продукції з точки зору споживача за допомогою методу експертного опитування. Вагомість кожної характеристики оцінюється числом від 0,0 до 1,0.
3. Створюється перелік конкурентів, які виготовляють аналогічну продукцію.
4. За допомогою методу експертного опитування оцінюється кожна характеристика, присвоюючи бали від 1 до 5 як для нашої продукції, так і для конкурентів.
5. Формується зведена таблиця оцінки характеристик продукції.

6. З урахуванням коефіцієнту вагомості для кожної характеристики визначається бальна оцінка як для нашої продукції, так і для конкурентів.

Оцінка ключових факторів успіху за методом Шонфельда проводиться для критеріїв, що рахуються для нанесення 1 м<sup>2</sup> чорного покриття 4 виробниками: 1 - ВАТ ""Меридіан"; 2 - ТОВ "Gold-UA"; 3 - ТОВ "Промтехноцентр"; 4 – Власна розробка.

Таблиця 4.4 – Оцінка вагомості критеріїв, що характеризують продукцію

| Критерій                                        | Коефіцієнт вагомості критерію | Оцінка критеріїв |   |   |   |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|---|---|---|
|                                                 |                               | 1                | 2 | 3 | 4 |
| Ціна продукції, грн/м <sup>2</sup>              | 0,2                           | 3                | 5 | 1 | 4 |
| Варіативність габаритів оброблюваних деталей    | 0,3                           | 5                | 1 | 3 | 4 |
| Норми викидів важких металів, мг/м <sup>3</sup> | 0,3                           | 1                | 5 | 1 | 5 |
| Витрати на експлуатацію основного розчину       | 0,2                           | 3                | 2 | 2 | 4 |

З урахуванням коефіцієнту вагомості критеріїв визначаємо бальну оцінку для кожного виробника:

Таблиця 4.5 – Бальна оцінка критеріїв, що характеризують продукцію

| Критерій                                        | Бал       |           |           |           |
|-------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                                 | 1         | 2         | 3         | 4         |
| Ціна продукції, грн/м <sup>2</sup>              | 3·0,2=0,6 | 5·0,2=1   | 1·0,2=0,2 | 4·0,2=0,8 |
| Варіативність габаритів оброблюваних деталей    | 5·0,3=1,5 | 1·0,3=0,3 | 3·0,3=0,9 | 4·0,3=1,2 |
| Норми викидів важких металів, мг/м <sup>3</sup> | 1·0,3=0,3 | 5·0,3=1,5 | 1·0,3=0,3 | 5·0,3=1,5 |
| Витрати на експлуатацію основного розчину       | 3·0,2=0,6 | 2·0,2=0,4 | 2·0,2=0,4 | 4·0,2=0,8 |

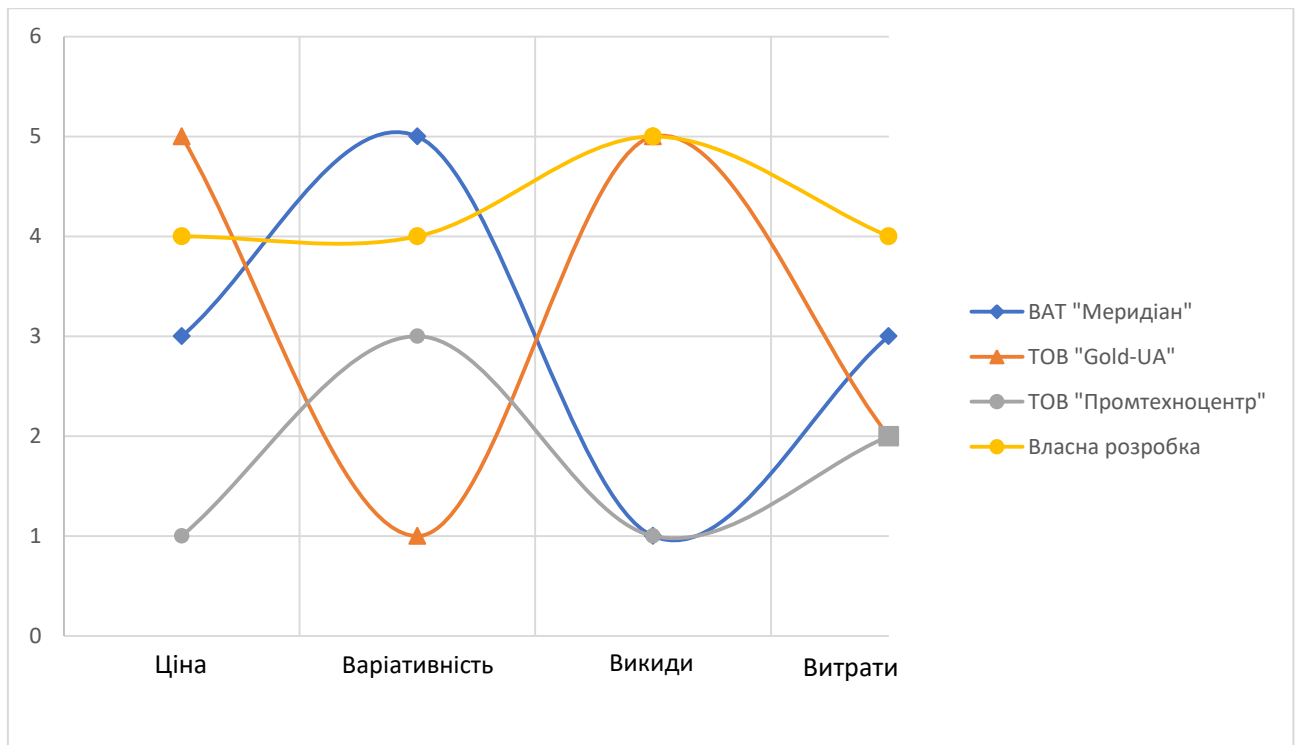


Рисунок 4.1 – Візуалізація переваг власної розробки за методом Шонфельда

З отриманих результатів видно, що головними перевагами нашого підприємства є його екологічність та низькі витрати на експлуатацію основного електроліту. За критерієм «ціна» перевагу має TOB "Gold-UA". За характеристикою «варіативність габаритів оброблюваних деталей» перевагу має БАТ «Меридіан». За параметром «викиди важких металів» нашому виробництву поступаються БАТ ""Меридіан" та TOB "Промтехноцентр", оскільки дані виробники пропонують чорні покриття на основі сполук шестивалентного хрому, який є високотоксичним.

#### 4.4 Визначення категорій потенційних споживачів

Таблиця 4.6 – Основні групи потенційних споживачів

| Категорія клієнтів                                                     | Потреби, що задовольняє продукт                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Виробники дрібних будівельних матеріалів (болти, гайки, шурупи та ін.) | Надання виробам необхідного зовнішнього вигляду за рахунок нанесення чорного нікелевого покриття                  |
| Виробники декоративних елементів оздоблення                            |                                                                                                                   |
| Виробники сонячних колекторів для нагріву води                         | Підвищення ефективності роботи колекторів за рахунок нанесення функціонального теплопоглинаючого чорного покриття |

Таблиця 4.7 – паспорт потенційного споживача

| Критерій                      | Опис                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Форма власності               | Не важливо                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Код за КВЕД                   | 46.74 Оптова торгівля залізними виробами, водопровідним і опалювальним устаткуванням і приладдям до нього<br><br>46.90 Неспеціалізована оптова торгівля<br><br>47.52 Роздрібна торгівля залізними виробами, будівельними матеріалами та санітарно-технічними виробами в спеціалізованих магазинах<br><br>47.78 Роздрібна торгівля іншими невживаними товарами в спеціалізованих магазинах |
| За потужністю                 | Малі, середні                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| За рівнем спеціалізації       | Комбіновані                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| За ресурсами, що споживаються | Матеріаломісткі                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

## Продовження таблиці 4.7

|                                     |                   |
|-------------------------------------|-------------------|
| За чисельністю персоналу            | Малі, середні     |
| За сферою діяльності                | Комерційні        |
| За приналежністю капіталу           | Національні       |
| За рівнем технологічної цілісності  | Дочірні, провідні |
| За організацією виробничих процесів | Періодичні        |

**4.5 Оцінка ринкових позицій інноваційної розробки**

Таблиця 4.8 - Обладнання що застосовується [40]

|               | №  | Найменування обладнання          | Кількість<br>одиниць, шт. | Ціна, грн       |
|---------------|----|----------------------------------|---------------------------|-----------------|
| Обладнання    | 1  | Ванна промивання в теплій воді   | 7                         | 77 000          |
|               | 2  | Ванна промивання в холодній воді | 2                         | 11 000          |
|               | 3  | Ванна уловлювання                | 1                         | 11 000          |
|               | 4  | Ванна хімічної обробки           | 8                         | 104 000         |
|               | 5  | Ванна електрохімічної обробки    | 2                         | 26 000          |
|               | 6  | Підвісний пристрій               | 1                         | 9 000           |
|               | 7  | Автооператор                     | 1                         | 45 000          |
|               | 8  | Сушильна камера                  | 1                         | 10 000          |
|               | 9  | Витяжна система                  | 1                         | 25 000          |
|               | 10 | Обладнання контролю якості       | 1                         | 12 000          |
|               | 11 | Будівлі та споруди               | -                         | 500 000         |
|               | 12 | Трубопроводи                     | -                         | 45 000          |
|               | 13 | Меблі                            | -                         | 15 000          |
|               | 14 | Інвентарна тара                  | -                         | 5 000           |
| <b>Всього</b> |    |                                  |                           | <b>884 тис.</b> |

Термін експлуатації обрано рекомендований з Податкового кодексу України.

Для обладнання – 5 років, меблів – 4, будівлі – 20 років, інвентарна тара – 6 років, трубопроводів – 15 років.

$$\text{Амортизація} = \frac{\text{Будівлі}}{20} + \frac{\text{Обладнання}}{5} + \frac{\text{Меблі}}{4} + \frac{\text{Трубопров.}}{15} + \frac{\text{Інвент.тара}}{6} = \frac{500}{20} + \frac{319}{5} + \frac{12}{4} + \frac{45}{15} + \frac{5}{6} = 95,6 \text{ тис. грн/рік}$$

Таблиця 4.9 - Розрахунок вартості сировини та матеріалів на початковий запуск обладнання та виконання програми у 10000 м<sup>2</sup> нанесеного покриття [41,42]

| Сировина та матеріали   | Витрати на рік |              |                |
|-------------------------|----------------|--------------|----------------|
|                         | Кількість, кг  | Ціна, грн/кг | Сума, грн      |
| Аноди нікелеві          | 180,6          | 650          | 117 390        |
| Сульфат нікелю          | 361            | 350          | 126 350        |
| Хлорид нікелю           | 48             | 400          | 19 200         |
| Борна кислота           | 24             | 65           | 1 560          |
| Сульфат цинку           | 20             | 32           | 640            |
| Роданід калію           | 12             | 250          | 3 000          |
| Сульфат амонію          | 28             | 65           | 1 820          |
| Добавка «Чорний нікель» | 3л             | 900          | 2 700          |
| Змочуюча добавка        | 0,5л           | 1500         | 750            |
| <b>Всього</b>           |                |              | <b>273 410</b> |

Таблиця 4.10- Розрахунок вартості води та електроенергії на виконання програми у 10000 м<sup>2</sup> нанесеного покриття

| Назва                        | Витрати на рік      |           |           |
|------------------------------|---------------------|-----------|-----------|
|                              | Кількість, од       | Ціна, грн | Сума, грн |
| Вода холодна, м <sup>3</sup> | 1577 м <sup>3</sup> | 29,83     | 47 041,9  |
| Електроенергія, кВт          | 374 852 кВт         | 8         | 2 998 816 |

Таблиця 4.11 - Фонд заробітної плати

| Посада            | Кількість Осіб | Тарифний розряд | Тарифний коефіцієнт | Тарифна ставка, грн/год | Заробітна плата, грн                          |                                              |
|-------------------|----------------|-----------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                   |                |                 |                     |                         | За добу (з врахуванням кількості працівників) | За рік (з врахуванням кількості працівників) |
| Головний технолог | 1              | 18              | 3,21                | 115,56                  | 924,48                                        | 240 364,8                                    |
| Гальванік         | 4              | 15              | 2,58                | 92,88                   | 2 972,16                                      | 772 761,6                                    |
| Лаборант          | 2              | 13              | 2,27                | 81,27                   | 653,76                                        | 339 955,2                                    |

Нарахування на заробітню платню з урахуванням єдиного соціального внеску (22%):

$$\text{ФОП} = \text{Н} \cdot \text{ЗП} = 1,22 \cdot 1\,353\,081,6 = 1\,650\,759,6 \text{ грн/рік}$$

Оборотні засоби виробництва становлять:

$$\text{Об.З} = \text{В}_{\text{сировини}} + \text{Ц}_{\text{електроенергії}} + \text{Ц}_{\text{води}} + \text{ФОП} = 273\,410 + 2\,998\,816 + 47\,041,9 + 1\,650\,759,6 = 4\,970\,027,5 \text{ грн/рік}$$

Отже, собівартість стартапу складає:

$$\text{С} = \text{А} + \text{Об.З} = 95\,600 + 4\,970\,027,5 = 5\,065\,627,5 \text{ грн/рік.}$$

Собівартість 1 м<sup>2</sup> покриття:

$$\text{С}_{\text{од}} = \frac{\text{С}_{\text{річна}}}{\text{В}} = \frac{5\,065\,627,5}{10000} = 506,6 \text{ грн/м}^2,$$

де  $\text{В}$  – запланований випуск продукції, м<sup>2</sup>/рік.

Розрахуємо ціну інноваційної пропозиції на ринку за наступними методами:

### Витратний метод

Ціна нового товару складається з суми собівартості товару й певного відсотку від собівартості:

$$Ц = C + \%C, \text{ де } \%C = П = 3\%$$

$$Ц = 506,6 + 0,03 \cdot 506,6 = 521,8 \text{ грн/м}^2$$

### Агрегатний метод

Агрегатний метод в даному стартапі не застосовується, оскільки окремих складові елементи відсутні.

### Параметичний метод

В методі необхідно врахувати вагомість якісних параметрів товару і їх оцінку споживачем. Тобто, для визначення ціни, треба оцінити параметри базової та нової моделей

А – ВАТ «Меридіан»; Б – ТОВ «ДП-Україна»; В – ТОВ «Екран»;  
Г – АТ «СМНВО – Інжиніринг»; Д – власна розробка;  
А - ВАТ ""Меридіан"; Б - ТОВ "Gold-UA"; В - ТОВ "Промтехноцентр"; Г – Власна розробка.

1 – відомість заводу; 2 – якість покриття; 3 – довготривалість покриття

Таблиця 4.12 – Вагомість якісних параметрів товару

| Показник | Вагомість показника на ринку | Вагомість показників для підприємств |     |     |     |
|----------|------------------------------|--------------------------------------|-----|-----|-----|
|          |                              | А                                    | Б   | В   | Г   |
| 1        | 7                            | 7                                    | 5   | 4,5 | 7   |
| 2        | 8                            | 8                                    | 8   | 7   | 6,5 |
| 3        | 7,5                          | 7                                    | 7,5 | 7   | 6   |

Ціновий діапазон продукції на ринку 400 ...600 грн/од.

$$Ц_{\text{нової моделі}} = Ц_{\text{базової моделі}} + \frac{Б_{\text{нової моделі}}}{Б_{\text{базової моделі}}};$$

$$C_A = C_B + \frac{B_A}{B_B} = 400 + \frac{7 \cdot 7 + 8 \cdot 8 + 7,5 \cdot 7}{7 \cdot 5 + 8 \cdot 8 + 7,5 \cdot 7,5} = 401 \frac{\text{грн}}{\text{од}};$$

$$C_\Gamma = C_B + \frac{B_\Gamma}{B_B} = 400 + \frac{7 \cdot 6 + 8 \cdot 7,5 + 7,5 \cdot 6}{7 \cdot 7 + 8 \cdot 6,5 + 7,5 \cdot 6} = 401 \frac{\text{грн}}{\text{од}};$$

### Конкурентний метод

Ціноутворення базується на поточних цінах

Таблиця 4.13 – Аналоги та прототипи для визначення ціни конкурентним методом [43]

| Аналоги          |               | Прототипи                            |               |
|------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| Аналог           | Ціна, грн/од. | Прототип                             | Ціна, грн/од. |
| Чорне хромування | 1 100         | Нанесення нікель-мідного сплаву      | 600           |
| Фосфатування     | 450           | Багатошарове нікелювання             | 800           |
| Анодування       | 600           | Нанесення нікель-кобальтового сплаву | 700           |

Середня ціна прототипів  $C = 700$  грн/од.

Тоді  $C = 600$  грн/од.  $\Pi = 100$  грн/од.

### Метод на основі точки беззбитковості

$\Pi=0$ ,  $C=C$ ,  $C$  = прямі постійні витрати + змінні витрати + непрямі податки

$C = 129,5 + 40 + 35 = 204,5$  грн/од.

#### 4.6 Ризики розробки та методи управління ними

При реалізації, розробка зустрічається з ризиками внутрішніми та зовнішніми. Ризики несуть за собою певні загрози, наведені в таблиці 4.14

Таблиця 4.14 - Ризики інноваційної розробки та ймовірність їх настання

| Види ризиків                       | Ймовірність настання | Вплив на очікуваний результат                                   |
|------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Зовнішні ризики                    |                      |                                                                 |
| Економічний занепад                | Висока               | Зниження показників                                             |
| Закриття ринків збуту              | Низька               | Зменшення попиту на товар; зменшення об'ємів продажів           |
| Внутрішні ризики                   |                      |                                                                 |
| Недостача кваліфікованих кадрів    | Низька               | Збільшення відсотку браку; зменшення продуктивності виробництва |
| Низька завантаженість устаткування | Висока               | Простій обладнання                                              |

Таблиця 4.15 - Методи управління ризиками

| Ризик                 | Метод управління                                                                                         |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Економічний занепад   | Створення грошових резервів;<br>Стратегічне планування роботи підприємства;<br>Найм кризових менеджерів; |
| Закриття ринків збуту | Пошук нових ринків збуту;                                                                                |
| Недостача             | Укладення договорів з ВНЗ про навчання та                                                                |

|                                    |                                                                                                                                  |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| кваліфікованих кадрів              | стажування кадрів;                                                                                                               |
| Низька завантаженість устаткування | Укладання договорів для контрактного виробництва;<br>Покриття збитків, спричинених простоєм, з<br>накопичених грошових резервів; |

Отже, провівши аналіз українського та іноземного ринків, розрахувавши ціну інноваційної технології на ринку, проаналізувавши фактори зовнішнього та внутрішнього середовища можна зробити висновок, що запропонована технологія є актуальною та рентабельною для запуску.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний пошук за результатами якого обрано напрям та сформульовано задачі дослідження, визначено об'єкти та цілі наукової роботи.
2. Проведено вольтамперні та хронопотенціометричні дослідження процесу осадження «чорного» нікелевого покриття, що показали утворення стійкої чорної плівки відбувається за потенціалів близьких до початку виділення водню. Область потенціалів осадження покриття визначається складом електроліту та густиною струму і мало залежить від попередньої анодної підготовки електродної поверхні.
3. Досліджено в комірці Хула вплив густини струму та тривалості нанесення покриття на процес та якість «чорного» нікелевого покриття. Показано, що якісне «чорне» нікелеве покриття формується за середніх густин струму в електролітах які містять сірковмісні добавки та іони цинку. За відсутності цих компонентів в електроліті отримати рівномірного чорного покриття на сталених зразках вкритих шаром матового нікелю не вдається.
4. Проведено осадження «чорного» нікелевого покриття на сталені, мідні та із сплаву алюмінію АМг2 зразки, на які нанесено шар матового нікелю, за різної густини струму, тривалості та складу електроліту. Проведено порівняльний аналіз отриманих покриттів та обрано оптимальний склад електроліту, густину струму та тривалість осадження.
5. Запропоновано технологічні карти для нанесення покриття на сталені, мідні та із сплаву алюмінію АМг2 елементи сонячних колекторів.
6. Розроблено стартап проект для запропонованого технологічного процесу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. The European Green Deal sets out how to make Europe the first climate-neutral continent by 2050, boosting the economy, improving people's health and quality of life, caring for nature, and leaving no one behind // [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip\\_19\\_6691](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_19_6691) (дата звернення: 18.11.2023).
2. Sen, Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy // 2008. Springer-Verlag London Limited. [DOI 10.1007/978-1-84800-134-3].
3. S. Shawki, S. Mikhail, Black nickel coatings for solar collectors. Materials and Manufacturing Processes, 2000. 15(5): p. 737-746
4. Takadouma J. Black coatings: a review // The European physical journal applied physics, 2010. Vol. 52. No 3. P. 401-408.
5. Moller T, Honicke D. Solar selective properties of electrodeposited thin layers on aluminium. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998;54(1):397-403.
6. Surviliene, S., Orlovskaja, L. and Biallozor, S., 1999. Black chromium electrodeposition on electrodes modified with formic acid and the corrosion resistance of the coating. // Surface and Coatings Technology, 122(2-3), pp.235-241
7. Vaiopoulou E., Gikas P. Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. Chemosphere 2020, 254,126876
8. M. Madhusudana and H. K. Sehgal, Spray-deposited black nickel selective absorber surfaces for solar thermal conversion, Applied Energy 10, 1982, pp. 65-74.
9. Lira-Cantua, M. Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI 316L for thermal solar cells / M. Lira-Cantua // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2005. - Vol. 87. - P. 685-694

10. R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton, The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2749-2754
11. S.N. Patel, O.T. Inal, A.J. Singh, et al., Optimization and thermal degradation study of black nickel solar collector coatings. *Solar Energy Materials*, 1985. 11(5-6): p. 381399
12. John S. Electrodeposition of nickel black solar absorber coatings. *Metal Finishing*. 1997. Vol. 95, no. 6. P. 84–86. URL: [https://doi.org/10.1016/s0026-0576\(97\)88982-9](https://doi.org/10.1016/s0026-0576(97)88982-9).
13. Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath / A. M. Ibrahim [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. - 2006. - Vol. 36. - P. 295-301
14. F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macias, M.A. Estrella-Gutierrez, at all Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar-thermal energy conversion, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 26 (8) (2015) 5553-5561, <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2195-5>
15. Lizama-Tzec, F. I. Electrodeposition of selective coatings based on black nickel for flat-plate solar water heaters / F. I. Lizama-Tzec // *Solar Energy*. - 2019. - Vol. 194. - P. 302-310
16. M. Voinea, A. Duta, Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on copper substrate for solar thermal applications, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9 (2007) 1454-1456.
17. O. Agboola, R.E. Sadiku, O.F. Biotidara, The properties and the effect of operating parameters on nickel plating, *Int. J. Phys. Sci.* 7 (2012) 349-360, <https://doi.org/10.5897/IJPS11.1163>.
18. Wäckelgård, E., 1998. Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution. *Solar energy materials and solar cells*, 56(1), pp.35-44.
19. Abbasi-Amadi, A., Ahmadi, N.P., Ojaghi-Ilkhchi, M. and Alinezhadfar, M., 2021. Physical and electrochemical behavior of black nickel

coatings in presence of  $\text{KNO}_3$  and imidazole additives. Journal of Electroanalytical Chemistry, 893, p.115310.

20. Гальванотехника для мастеров. // Вирбилис С. Справочное издание под ред. А.Ф. Иванова // перевод с польского. – М.: Металлургия, 1990. – 208 с

21. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник : [в 7 т.] / под ред. М. А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 1985. – 240 с.

22. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника. Справочное издание / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, Галль И. Е. и др. – М. : Металлургия, 1987. – 736 с.

23. Karuppiyah, N.; John, S.; Natarajan, S.; Sivan, V. Characterization of electrodeposited Nickel-Cobalt selective black coatings. Bull.Electrochem. 2002, 18, 295–298

24. Aravinda, C.L.; Bera, P.; Jayaram, V.; Sharma, A.K.; Mayanna, S.M. Characterization of electrochemically deposited Cu-Ni black coatings. Mater. Res. Bull. 2002, 37, 397–405.

25. Aravinda, C.L.; Mayanna, S.M.; Bera, P.; Jayaram, V.; Sharma, A.K. XPS and XAES investigations of electrochemically deposited Cu-Ni solar selected black coatings on molybdenum substrate. J. Mater. Sci. Lett. 2002, 21, 205–208

26. Mennucci, M.M., Montes, R., Bastos, A.C., Monteiro, A., Oliveira, P., Tedim, J. and Ferreira, M.G., 2021. Nanostructured black nickel coating as replacement for black Cr (VI) Finish. Applied Sciences, 11(9), p.3924.

27. Liao, C.C., 2012. Lithium-driven electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide electrodes. Solar energy materials and solar cells, 99, pp.26-30.

28. Peterson, R.E. and Ramsey, J.W., 1975. Thin film coatings in solar–thermal power systems. Journal of Vacuum Science and Technology, 12(1), pp.174-181.

29. H. Tabor, J. Harris; H. Wenberger, and B. Doron, Further Studies on Selective Black Coatings, U. N. Conf. on New Source of Energy, Paper E, Conf. 35/546, Rome (1961) 1-54
30. K.S. Indira, S.R. Rajagopalan, M.I.A. Siddiqi, et al., Black nickel plating. *Electrochimica Acta*, 1964. 9(10): p. 1301-1317.
31. S. Shawki, and S. Mikhail, Black nickel coatings for solar collectors. *Materials and Manufacturing Processes*, 2000. 15(5): p. 737-746.
32. Shashikala, A.R., Sharma, A.K. and Bhandari, D.R., 2007. Solar selective black nickel–cobalt coatings on aluminum alloys. *Solar energy materials and solar cells*, 91(7), pp.629-635.
33. Tharamani, C.N. and Mayanna, S.M., 2007. Low-cost black Cu–Ni alloy coatings for solar selective applications. *Solar energy materials and solar cells*, 91(8), pp.664-669.
34. John, S., 1994, September. Black nickel-copper solar selective coatings. In *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII* (Vol. 2255, pp. 137-148). SPIE.
35. Електроліти чорного нікелювання | metallchemie.com.ua URL: [https://metallchemie.kiev.ua/ru/teh\\_opisanie/dlja\\_nikelirovaniya/black\\_nickel.html](https://metallchemie.kiev.ua/ru/teh_opisanie/dlja_nikelirovaniya/black_nickel.html) (дата звернення 05.09.2023)
36. Справочник по электрохимии// Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с
37. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. –С.-Пб. АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
38. Палажевич В.М., Кушмирук А.І. Електрохімічне нанесення покриття чорного нікелю на сталь // VI International scientific and practical conference «The aspects of contemporary scientific research that encompass both theoretical and practical components» (January 10-12, 2024) Venice, Italy, International Scientific Unity. 2024. 386 p. P. 365 -370.
39. Підлісна О.А., Тюленєва Ю.В.. Економічна частина магістерської дисертації: розроблення стартап-проекту: [Електронний ресурс]: навч. посіб.

для студ. спеціальності 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові дані (1 файл: 0,2 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 32 с.

40. Устаткування для гальваніки. URL: <https://ukr-plast.com.ua/uk/oborudovanie-galvanica> (дата звернення: 15.10.2023).

41. Аноди нікелеві НПА-1 ,НПАН - ТОВ "ВІРС" - комплексні поставки кольорових металів. ООО "ВІРС" - комплексные поставки цветных металлов. URL: <https://mbipc.com/ua/products/ni/anody/> (дата звернення: 15.01.2024).

42. ТД "Хімфармінвест" - товари для хімічної промисловості. ТД "Хімфармінвест". URL: <https://himfarminvest.com.ua> (дата звернення: 15.10.2023).

43. Гальванічне покриття - ВАТ "Меридіан" ім. С.П. Корольова. ВАТ "Меридіан" ім. С.П. Корольова. URL: <https://merydian.kiev.ua/services/galvanizaciya/> (дата звернення: 15.10.2023).

## ДОДАТОК

The Aspects of Contemporary Scientific Research that Encompass Both Theoretical and Practical Components

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ ЧОРНОГО НІКЕЛЮ НА СТАЛЬ

**Палажєвич В.М.**

здобувач вищої освіти магістерського рівня  
Хіміко-технологічний факультет  
palazhevich.v@gmail.com

**Кушмирук А.І.**

к.т.н., старший викладач

Кафедра технології електрохімічних виробництв  
Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Європейський Зелений Курс, що був офіційно представлений Президентом ЄК Урсулою фон дер Ляєн в Європарламенті 11 грудня 2019 року, є дорожньою картою заходів, які перетворюють Європу на перший у світі кліматично нейтральний континент до 2050 року. Ключовими напрямками Зеленого Курсу є чиста енергія, зменшення забруднення довкілля, біорозмаїття [1]. Використання відновлюваної енергії природних ресурсів, таких як сонячне світло, вітер, припливи та геотермальне тепло, є шляхом зменшення критичних змін клімату через викиди забруднювачів від традиційних джерел енергії (бензину, вугілля тощо). Однак, порівняно з іншими відновлюваними джерелами енергії, сонячна енергія має, ймовірно, найбільший потенціал, оскільки енергія, що надходить від сонця, є найпотужнішим, найчистішим і стабільним джерелом. Потік сонячної енергії на один квадратний метр земної поверхні за день становить 7 кВт·год [2]. Середньорічна кількість сумарної енергії сонячного випромінювання, яка надходить щорічно на територію України, знаходиться в межах від 1070 кВт·год/м<sup>2</sup> в північній частині України до 1400 кВт·год/м<sup>2</sup> і вище в АР Крим. Одним з варіантів використання сонячної енергії є застосування сонячних колекторів для вироблення тепла в системі гарячого водопостачання. Сучасний стан технологій сонячної енергетики на сьогодні дозволяє досягти ефективності сонячних батарей понад 20%, а сонячних теплових систем – від 40% до 60% [2].

В ідеальному геліоприймальному пристрої вся вхідна сонячна радіація поглинається і немає втрат тепла через інфрачервоне випромінювання. Таким параметрам відповідає ідеальне чорне тіло, яке поглинає все вхідне світло (всі кольори видимого спектру). Насправді предмети, які виглядають чорними, завжди відбивають світло, і, отже, на Землі немає матеріалу, який би поглинав 100% світла під усіма кутами та на всіх довжинах хвиль. Матеріали для сонячних колекторів повинні бути здатні поглинати, зберігати та передавати енергію від сонця до теплоносія (зазвичай води або теплоносія на водній основі) з мінімальними тепловими втратами. Отже, для цього застосування необхідно максимізувати поглинання енергії в усьому діапазоні сонячного спектру і мінімізувати інфрачервоне випромінювання матеріалу. Це можна досягти нанесенням спеціальних покриттів, відомих як селективні покриття. Типовими

прикладом селективних покриттів є чорний хром, чорний нікель і чорний кобальт. Чорний анодований алюміній є прикладом неселективного покриття, яке може похвалитися хорошим поглинанням, але, на жаль, за рахунок товстої оксидної плівки, що утворюється на алюмінієвій підкладці, його інфрачервоне випромінювання також високе [3]. Крім того, оскільки передача енергії зазвичай відбувається шляхом провідності, необхідна хороша теплопровідність матеріалу [4,5].

Зазвичай поглинаючі поверхні геліоприймальних пристроїв покриваються чорним хромом [4,6]. Осадження хромових покриттів на сталь є складним технологічним завданням. Ще складніше наносити хром на поверхню алюмінію. Крім того, хромування – вельми енергоємний процес. Для отримання хромового покриття потрібно витратити в середньому в 3 рази більше електрики, ніж для нанесення інших гальванічних покриттів. Слід зазначити також, що хромове покриття погано захищає сталь від корозії через високу пористість та велику внутрішню напругу, що викликає схильність до розтріскування покриття [6]. Незважаючи на хорошу якість хромових покриттів, проблеми з нанесенням шкоди здоров'ю людини і навколишньому середовищу, що пов'язані з сполуками хрому (VI), призвели до заборони шестивалентного хрому в Європейських країнах [7].

В останні роки, як гідна альтернатива хромовим покриттям, все частіше використовуються чорні покриття на основі нікелю, оскільки такі покриття забезпечують не тільки оптичні характеристики та естетичний вигляд, але й ефективний захист від корозії [4]. В даний час для отримання покриттів чорного нікелю використовуються вакуумне напилення, хімічне осаження з парової фази [8], хімічне осаження з розчину, золь-гель метод [4,9,10], електрохімічне осаження [4, 10-16].

Електроосадження є ідеальним процесом для отримання функціональних нанокристалічних покриттів з заданими властивостями. Його перевагами перед іншими методами нанесення покриття чорного нікелю є низька вартість, висока швидкість нанесення, простота обладнання. Також варто відзначити, що просто змінюючи параметри електроосадження, можна змінити властивості та характеристики нанесених плівок чорного нікелю [17].

В роботі досліджено електрохімічне нанесення покриття чорного нікелю на сталюю основу з електролітів нікелювання, що містили сірковмісні добавки. Покриття наносили на зразки із сталі 08кп. Перед нанесенням основного покриття зразки знежирювали за температури 60...70 °C в розчині до складу якого входили NaOH (5...15 г/дм<sup>3</sup>), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (30...70 г/дм<sup>3</sup>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15...35 г/дм<sup>3</sup>), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (3...5 г/дм<sup>3</sup>) та проводили травлення в розчині HCl (200...300 г/дм<sup>3</sup>) з добавкою уротропіна (1...2 г/дм<sup>3</sup>) за температури 18...25 °C. Для покращення антикорозійних властивостей покриття наносили підшар товщиною 10 мкм матового нікелю з електроліту Уотсона: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (200...300 г/дм<sup>3</sup>); NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (45...60 г/дм<sup>3</sup>); H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (30...40 г/дм<sup>3</sup>) за температури 18...25 °C, pH 5,0...5,6 та густини струму 2 А/дм<sup>2</sup>. Між операціями проводили промивання зразків в дистильованій воді.

Для нанесення покриття чорного нікелю використали найбільш вивчений на сьогодні електроліт складу:  $75 \text{ г/дм}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $30 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $15 \text{ г/дм}^3 \text{ KSCN}$ ;  $35 \text{ г/дм}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pH 4,5...5,0 (далі – електроліт чорного нікелювання). Окрім того, для покращення його роботи до його складу було введено  $30 \text{ мл/дм}^3$  добавки “black nickel” австрійської фірми «KIESOW Austria GmbH» (далі – електроліт чорного нікелювання з добавкою). pH електроліту становив 5,2...5,7. В якості анодів було використано нікелеві листи марки НПА-1. Нанесення покриттів проводили за температури 18...25 °С.

Визначення оптимальних густин струму для нанесення покриття чорного нікелю проводили в комірці Хула за сили струму 0,5А. Розподіл густини струму на катодній поверхні комірки Хула розраховували за рівнянням[18]:

$$i = I (5,10 - 5,24 \log dx),$$

де  $i$  – густина струму,  $\text{А/дм}^2$  у точці  $x$ ;  $I$  – сила струму, що проходить у комірці, А;  $dx$  – відстань між катодом та анодом в точці  $x$ , см. За такої сили струму  $i$  площі зразків  $0,8 \text{ дм}^2$  густина струму від 0,01 до  $0,34 \text{ А/дм}^2$ . На рисунку 1 представлені фото зразків осадженого покриття чорного нікелю в комірці Хула. Отримані дані свідчать, що введення до складу електроліту добавки розширює межі густин струму за яких на поверхні сталі осаджується чорне покриття. Для обох електролітів характерно отримання погано зчеплених осадів за високих густин струму. За малих густин струму в електроліті з добавкою формується однорідне добре зчеплене з основою покриття, а без спостерігаються лише незначні осередки осаду темного кольору.

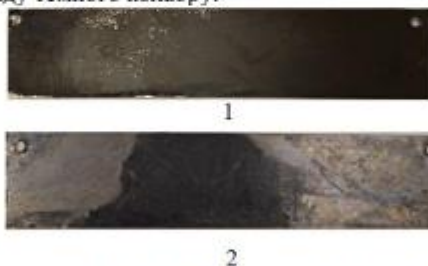
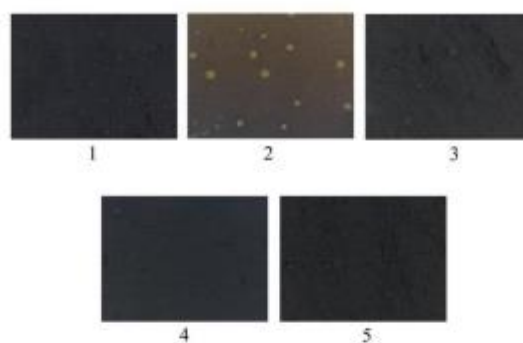


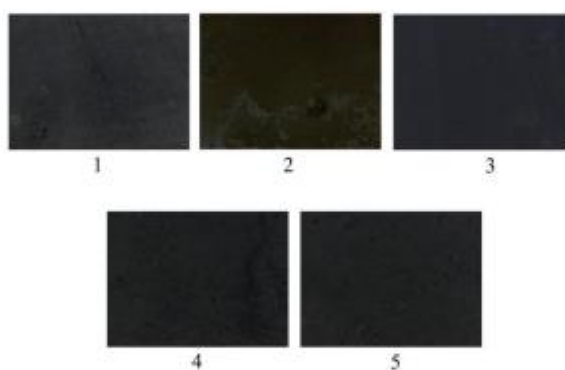
Рисунок 1. – Покриття осаджені в комірці Хулла в електроліті чорного нікелювання з добавками (1) та без (2). Густина струму вища на зразках зліва.

Вивчення впливу тривалості осадження на якість осаду чорного нікелю проводили в двохелектродній комірці з ПВХ об'ємом  $0,5 \text{ дм}^3$  за густини струму  $0,2 \text{ А/дм}^2$ . Фото отриманих покриттів за тривалості осадження 30 секунд, 1, 5, 10 та 15 хвилин наведено на рисунках 2 та 3.



Час осадження, хв: 1 – 0,5 ; 2 – 1 ; 3 – 5 ; 4 – 10; 5 – 15.

Рисунок 2. – Чорні нікелеві покриття, отримані з електроліту чорного нікелювання, за густини струму  $0,2 \text{ A/дм}^2$



Час осадження, хв: 1 – 0,5 ; 2 – 1 ; 3 – 5 ; 4 – 10; 5 – 15.

Рисунок 3. – Чорні нікелеві покриття, отримані з електроліту чорного нікелювання з добавками, за густини струму  $0,2 \text{ A/дм}^2$

Отримані дані показують, що введення добавки “black nickel” до електроліту чорного нікелювання дозволяє отримати більш рівномірне покриття, з більшою інтенсивністю чорного кольору за менший період часу.

#### Список використаних джерел

1. The European Green Deal sets out how to make Europe the first climate-neutral continent by 2050, boosting the economy, improving people's health and quality of life, caring for nature, and leaving no one behind // [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip\\_19\\_6691](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_19_6691) (date of access: 18.12.2023).

2. Sen, Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy // 2008. Springer-Verlag London Limited. [DOI 10.1007/978-1-84800-134-3].
  3. S. Shawki, S. Mikhail, Black nickel coatings for solar collectors. Materials and Manufacturing Processes, 2000. 15(5): p. 737-746
  4. Takadouma J. Black coatings: a review // The European physical journal applied physics, 2010. Vol. 52. No 3. P. 401-408.
  5. Moller T, Honicke D. Solar selective properties of electrodeposited thin layers on aluminium. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998;54(1):397-403.
  6. Surviliene, S., Orlovskaja, L. and Bialozor, S., 1999. Black chromium electrodeposition on electrodes modified with formic acid and the corrosion resistance of the coating. // Surface and Coatings Technology, 122(2-3), pp.235-241
  7. Vaipoulou E., Gikas P. Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. Chemosphere 2020, 254,126876
  8. M. Madhusudana and H. K. Sehgal, Spray-deposited black nickel selective absorber surfaces for solar thermal conversion, Applied Energy 10, 1982, pp. 65-74.
  9. Lira-Cantua, M. Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AI- SI316L for thermal solar cells / M. Lira-Cantua // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2005. - Vol. 87. - P. 685-694
  10. R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton, The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces, J. Mater. Chem. 12 (2002) 2749-2754
  11. S.N. Patel, O.T. Inal, A.J. Singh, et al., Optimization and thermal degradation study of black nickel solar collector coatings. Solar Energy Materials, 1985. 11(5-6): p. 381399
  12. John S. Electrodeposition of nickel black solar absorber coatings. Metal Finishing. 1997. Vol. 95, no. 6. P. 84-86. URL: [https://doi.org/10.1016/s0026-0576\(97\)88982-9](https://doi.org/10.1016/s0026-0576(97)88982-9).
  13. Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath / A. M. Ibrahim [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. - 2006. - Vol. 36. - P. 295-301
  14. F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macias, M.A. Estrella-Gutierrez, at all Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar-thermal energy conversion, J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 26 (8) (2015) 5553-5561, <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2195-5>
  15. Lizama-Tzec, F. I. Electrodeposition of selective coatings based on black nickel for flat-plate solar water heaters / F. I. Lizama-Tzec // Solar Energy. - 2019. - Vol. 194. - P. 302-310
  16. M. Voinea, A. Duta, Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on copper substrate for solar thermal applications, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9 (2007) 1454-1456.
  17. O. Agboola, R.E. Sadiku, O.F. Biotidara, The properties and the effect of operating parameters on nickel plating, Int. J. Phys. Sci. 7 (2012) 349-360, <https://doi.org/10.5897/IJPS11.1163>.
- DIN 50957-1:2016 DE Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle.