

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»  
УДК 621.357

До захисту допущено:

в.о.зав.кафедри ТЕХВ

\_\_\_\_\_ Юрій ГЕРАСИМЕНКО

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

## **Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**за освітньо-професійною програмою**

**« Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»**

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

**на тему: «Дослідження корозійної поведінки нікелевих покриттів в  
концентрованій оцтовій кислоті та її парах»**

Виконав (-ла):

студент (-ка) VI курсу, групи ХЕ-91 мп

Якубенко Вікторія Василівна \_\_\_\_\_

Керівник:

ас., к.т.н. ,ас.

Ущাপовський Дмитро Юрійович \_\_\_\_\_

Консультант з охорони праці, доцент, к.т.н. доцент

Полукаров Юрій Олексійович \_\_\_\_\_

Консультант з економічної частини, доцент, к.т.н. доцент

Підлісна Олена Анатоліївна \_\_\_\_\_

Консультант з автоматизації, ст. викл.

Лукінюк Михайло Васильович \_\_\_\_\_

Рецензент доцент,к.т.н., доцент

Косогіна Ірина Володимирівна \_\_\_\_\_

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

Студент (-ка) \_\_\_\_\_

Київ – 2020 року

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

Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою  
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Спеціалізація Електрохімічні технології неорганічних та органічних

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

в.о.зав.кафедри ТЕХВ

\_\_\_\_\_ **Юрій ГЕРАСИМЕНКО**

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту**

Якубенко Вікторії Василівні

1. Тема дисертації «Дослідження корозійної поведінки нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах», науковий керівник дисертації ас., к.т.н. Ущатовський Д.Ю., затверджені наказом по університету від «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_

2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_

3. Об'єкт дослідження: блискучі нікелеві покриття

4. Предмет дослідження – корозійна поведінка блискучих нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: встановити вплив домішок сполук сірки на корозійну поведінку нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах; визначити кількісний та якісний склад поверхні покриттів після експонування в парах оцтової кислоти; встановити механізм корозійного руйнування нікелевих покриттів в атмосфері парів оцтової кислоти; розробити способи підвищення корозійної стійкості блискучих нікелевих покриттів.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 опублікована стаття, 2 тези доповідей на міжнародних науково-практичних конференціях, 1 конкурсна робота на Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт з галузевих знань спеціальностей у 2019/2020 році на тему: «Корозійна поведінка блискучих нікелевих покриттів в парах оцтової кислоти» (шифр: «Зелена корозія»).

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Економіка та підприємництво			
Автоматизація процесів вимірювання			
Охорона праці			

9. Дата видачі завдання 1 вересня 2020 року

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних джерел		
2	Електроосадження блискучої нікелевої фольги та покриттів		
3	Корозійні випробування		
4	SEM-дослідження поверхні зразків після експонування в парах оцтової кислоти		
5	Дослідження корозії нікелевих покриттів		
6	Вирішення проблеми корозійного руйнування блискучих нікелевих покриттів		
7	Оформлення магістерської дисертації		
8	Підготовка презентації дисертації		

Студент

Якубенко В,В,

Науковий керівник дисертації

Ущатовський Д.Ю.

## РЕФЕРАТ

«Дослідження корозійної поведінки нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах»

Якубенко В.В. – Київ: КПІ ім. І.Сікорського, ХТФ, група ХЕ-91мп

Мігістерська дисертація, 2020 рік, кількість сторінок –114 , таблиць –29 ,  
рисуноків –30 , джерел – 41.

Мета роботи: встановити корозійну поведінку блискучих нікелевих покриттів з точним визначенням впливу сірки при експонуванні в концентрованій оцтовій кислоті та її парах.

Основні завдання: встановити вплив домішок сполук сірки на корозійну поведінку нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах; визначити кількісний та якісний склад поверхні покриттів після експонування в парах оцтової кислоти; встановити механізм корозійного руйнування нікелевих покриттів в атмосфері парів оцтової кислоти; розробити способи підвищення корозійної стійкості блискучих нікелевих покриттів.

Об'єкт дослідження – блискучі нікелеві покриття.

Предмет дослідження – корозійна поведінка блискучих нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах.

У роботі запропоновано механізм корозійних процесів в блискучих нікелевих покриттях у концентрованій оцтовій кислоті та її парах. Удосконалено спосіб нанесення блискучих нікелевих покриттів, що забезпечує підвищення корозійної стійкості в декілька разів.

У роботі передбачені заходи з охорони праці, автоматизації виробництва та наведено техніко-економічні показники.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** гальванічне покриття, нікель, електроліт Уотса, корозія, блискуче нікелювання, сірковмісні сполуки, оцтова кислота, технологічна карта.

## ABSTRACT

«Investigation of corrosion behavior of nickel coatings in concentrated acetic acid and its vapors»

Yakubenko V. – Kyiv: NTUU “Igor Sikorsky KPI”, ChTF, Che-91mp

Master’s dissertation, 2020. Number of pages – 114, tables– 29, pictures – 30, literature – 41.

Purpose: establish the corrosion behavior of bright nickel coatings when they are exposed to concentrated acetic acid and its vapors with the accurate determination of the effect of sulfur.

Main objectives: establish the effect of impurities of sulfur compounds on the corrosion behavior of nickel coatings in concentrated acetic acid and its vapors; determine the quantitative and qualitative composition of the surface of the coatings after exposure to acetic acid vapors; establish the mechanism of corrosion destruction of nickel coatings in the atmosphere of acetic acid vapors; develop ways to increase the corrosion resistance of shiny nickel coatings.

Object of the investigation: bright nickel coatings.

Subject of the investigation: corrosion behavior of bright nickel coatings in acetic acid and its vapours.

Nickel plating has been widely used in mechanical engineering, instrumentation, automotive and bicycle industries, production of household products and goods, to protect against corrosion of steel parts, zinc and copper alloys. Electrolytic nickel coatings are applied to the products and details to provide protective and decorative properties.

The normal electrode potential of nickel under standard conditions is 0.25 V. In air, nickel is easily covered with a thin passive film that does not change the luster and protects the metal from the destructive effects of the environment. In the case where nickel is used as a protective and decorative coating for steel, in a pair Ni - Fe can protect Fe from corrosion only in the case of non-porous coating, because nickel has a more electropositive potential.

Thin nickel coatings (1 ... 3  $\mu\text{m}$  thick) are porous. If the depolarizer penetrates the base metal, the seemingly inconspicuous pores become a center for corrosion damage. The porosity almost completely disappears when the thickness of the nickel coating is 25 ... 30  $\mu\text{m}$ .

Properties of Nickel:

Characteristic	Size
Color	Silvery-white
Atomic mass	58,71
Reflective power in the visible part of the spectrum, %	58-62
Density, $\text{g}/\text{cm}^3$	8,9
Melting point, $^{\circ}\text{C}$	1452
Specific heat capacity, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	0,48.103
Temperature coefficient of linear expansion, $\text{K}^{-1}$	12,5.10-6
Specific electrical resistance, $\text{Om}\cdot\text{m}$	9,068.10-6
Електрохімічний еквівалент, $\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$	1,095
Стандартний електродний потенціал, В	-0,25

In order to obtain non-porous protective or protective-decorative coatings use sequential deposition of several layers of the same metal or another metal of different electrolytes. In the electrochemical deposition of multilayer coatings, the pores of each layer in the coating do not coincide, so the pores overlap and the coating is less porous, which contributes to better protection against corrosion. Multilayer coatings make it possible to reduce the consumption of nickel from the electrolyte by using a cheaper metal, such as Cu.

Systems of corrosion-resistant shiny combined coatings have been developed to increase the corrosion resistance of bright nickel coatings. Those systems include coatings: bi-nickel, tri-nickel, SIL-nickel. The bi-nickel coating is characterized by a double nickel layer, in which the first layer, semi-shiny, does not contain sulfur; it is a plastic layer of columnar structure. The second layer, shiny, more brittle, contains sulfur and has a striped structure.

Bright nickel coatings are used in plumbing as a protective and decorative coating. However, there is a problem of corrosion destruction of single-layer shiny nickel coatings in domestic conditions, which are close to the tropical humid climate (high

concentration of acetic acid and ammonia in bathrooms due to the decomposition of thiourea), which necessitates the application of multilayer galvanic coatings.

Nickel is a cathode coating relative to steel and can protect steel from corrosion only in the absence of pores in the coating, so in comparison with a single-layer galvanic coating is more effective coating of three-Nickel. Using this coating at each stage there is an overlap of pores and, accordingly, increases the level of protection of the metal base from the aggressive action of the corrosive environment. The peculiarity of obtaining a coating with these characteristics is due to the fact that Nickel is applied galvanically from three different electrolytes, introducing different additives.

The most common are electrolytes based on Nickel sulfate  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  because this salt is readily soluble in water up to  $400 \text{ g/dm}^3$ . Electrodeposition of Nickel is always accompanied by significant cathodic and anodic polarization, which depends on both the composition of the electrolyte and the mode of the process (in the case of passivation of the anodes, the concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the cathode space decreases, causing a decrease in nickel current).

To prevent passivation of Nickel anodes,  $\text{Cl}^-$  ions are introduced into the electrolyte, which reduce the anodic polarization.  $\text{Cl}^-$  ions, discharging at the anode, dissolve the passive film of the anodes, thereby reducing the anodic polarization.  $\text{Cl}^-$  ions are introduced in the form of  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  or  $\text{KCl}$ .

To obtain a quality coating and for the correct operation of the bath should maintain a constant composition of the electrolyte. A stable pH electrolyte supports the introduction of a 3% solution of  $\text{NaOH}$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Matte coating are obtained from ordinary nickel plating electrolytes. After electrodeposition they are polished to give them a decorative look and shine. The polishing process is very time consuming and not cheap. Also, when polishing, about 15-20% of metal is lost. For polishing you need to use expensive and scarce equipment: felt and cotton wheels, chrome mastic. To form bright platings directly in the process of electrolysis in the electrolyte are introduced special additives - shiny agents.

Nowadays, a wide variety of shining agents are used, both inorganic and organic, but most of them can impair the physico-mechanical and anti-corrosion properties of

nickel coatings, causing pitting. Conventionally, shining agents are divided into strong and weak.

Weak shining agents give the sediments a slight sheen and have little effect on the magnitude of the cathodic polarization of nickel. They contribute to the formation of insignificant internal stresses. Such shining agents are, for example, saccharin and chloramine B.

Strong shining agents (eg 1,4 - butynediol) give the sediments a significant luster and even at a small coating thickness cause a significant increase in cathodic polarization during the deposition of Nickel. Most of these shining agents dramatically increase the internal stresses of the coating, which can cause the coating to peel off.

Shinning additives for nickel coatings are divided into two classes according to the composition of substances: organic compounds containing a group -  $\text{SO}_2$  - (first class) and compounds containing unsaturated fragments (second class). It was also found that shiny coatings that are not inferior to mechanical and physicochemical properties can be obtained only with the use of clearly selected double and triple additives. It was found that in the presence of a benzene ring in the compound, the shining effect of organic additives is almost always effective and the coatings have a luster, with the exception of the presence of n-aminobenzenesulfamide.

It is believed that when applying a galvanic coating in the nickel precipitate includes sulfur, which gives it shine, but it is possible that sulfur change the structure and morphology of the precipitate. However, there are data on the use of organic compounds that do not contain a sulfo group. For example, it is proposed to use isonicotinic acid and 2-oxy-4,6-dimethylpyrimidine.

Many shining agents contain sulfur in their chain, which can affect the corrosion behavior of shiny nickel coatings. From the above information it is clear that in the literature the mechanism of influence of sulfur, which is present in the shining agents, on the corrosion behavior of shiny nickel coatings is a controversial issue.

In, the influence of sulfur inclusions on the corrosion behavior of electrolytic nickel-iron alloys is considered. In this paper, it is mentioned that sulfur is included in the coating due to the introduction of shining agents into the electrolyte, while it increases the susceptibility to corrosion and the corrosion rate of these coatings. Matulis

found that during the deposition of Nickel in the presence of saccharin, two reactions occur simultaneously at the cathode: hydrogenation of saccharin without sulfur cleavage (sulfur with an organic chain) and with complete cleavage of sulfur from the molecule to form benzamide and sulfamide. These reactions take place simultaneously in the adsorption layer.

Similar studies by Butken and Mockute confirmed that during the deposition of the alloy on the content of benzamide in the mixture of saccharin degradation products is lower than in conventional nickel plating. They also noted that the resistance of the coating to corrosion depends on the method of inclusion of sulfur in the sediment.

The result of shows that even in the presence of a low concentration ( $0,3 \text{ g/dm}^3$ ) of saccharin in the electrolyte, the sulfur content in the coating is already 0.05%. When the saccharin content increases to  $1 \text{ g/dm}^3$ , the inclusion of sulfur is suitable and remains unchanged (about 0.1%). This may be due to the fact that the concentration of sulfur in the coating continues to increase while the corrosion rate decreases. The authors also noted that depending on the sulfur content in the coating, there is a difference in the morphological structure of the coating (smoother or rougher), which in its situation affects the rate of corrosion of the deposited coating. However, the affect of the sulfur or any mechanism of corrosion of nickel coatings for the presence of sulfur was not proposed.

Pitting corrosion - local destruction of metals in the form of individual affected areas. This process is characteristic of metals and alloys capable of passivation, such as chromium-nickel steels, nickel, aluminum and others, exploited in sea water, atmospheric conditions and soil. A type of pitting corrosion is the corrosion of multilayer systems.

It is generally accepted that the conditions leading to pitting corrosion are the presence of oxidants and aggressive anions in the solution, primarily chlorides. Energy heterogeneity of the metal surface also leads to pitting corrosion. Heterogeneous inclusions are energetically advantageous places of origin of pitting. Elimination of all or the most active inclusions leads to increased corrosion resistance of metals.

On pure metals, the origin of pitting is the defects of the crystal lattice, such as clusters of dislocations. As the number of non-metallic inclusions increases, the number

of areas affected by pitting increases, which leads to a decrease in the rate of pitting corrosion in these areas.

The process of formation of pitting nuclei is possible within the passive region. The probability of formation of pitting corrosion nuclei increases with increasing potential and decreases with decreasing defect of the passive surface. Pre-thickening of surface oxides leads to inhibition of pitting. As the temperature of the corrosive medium and the concentration of activating anions increase, the influence of the initial state of the surface on the formation of the pitting decreases; activity against "weak" surface defects increases. In some cases, it is possible to merge all the formed pitting, which leads to delocalization of the dissolution process. It is believed that such a transition may be useful, as pitting corrosion turns into less dangerous uniform corrosion.

Known methods of combating pitting corrosion, which consist in increasing the degree of purity of the metal, the use of corrosion-resistant alloys, the use of corrosion inhibitors, the implementation of electrochemical protection.

The most common multilayer systems that are subject to pitting corrosion in atmospheric conditions are protective and decorative coatings (nickel - chromium, copper-nickel-chromium, etc.). The mechanism of pitting corrosion of these multilayer coatings is associated with the potential difference between chromium and nickel. It is believed that the passivated chromium is the cathode, while the lower layer of Nickel, exposed in the pores or cracks of the chromium layer, becomes the anode of the corrosion system. The large cathode surface and the small anode surface create conditions conducive to the rapid development of corrosion damage in the form of a pitting in the nickel layer.

The dissolution of nickel continues even after the corrosion damage has reached the copper layer, which also begins to dissolve. At a time when steel is already beginning to break down, the process of anodic dissolution of copper and nickel almost stops. Degradation of coatings usually occurs faster in industrial areas with polluted air containing sulfur dioxide and in the northern coastal area with a high content of aerosols of seawater salts in the air.

Increasing the protective properties of copper-nickel-chromium coatings is achieved by changing the dynamics of the corrosion process by including several nickel layers (bi-nickel, tri-nickel), which differ in electrochemical behavior.

In two-layer coatings consisting of semi-shiny (less than 0.005% sulfur) and shiny (0.05% sulfur) nickel layers, the corrosion rate of the semi-shiny layer is significantly lower than the corrosion rate of shiny. This ratio of corrosion rates contributes to the fact that the fracture is localized mainly in the layer of shiny Nickel. Corrosion fractures, reaching the boundary of the layers, continue to develop in the direction parallel to the surface of the sample, in a layer of shiny Nickel and to a much lesser extent there is the development of corrosion deep into the base metal or semi-shiny layer.

A further increase in the protective properties of the coatings is obtained due to the introduction between the semi-shiny and shiny Nickel layers of a thin layer of Nickel (2-3  $\mu\text{m}$  thick) containing 0.12-0.15% sulfur. This coating is called tri-nickel. When applying three layers of Nickel, the pores overlap and, accordingly, the level of protection of the base metal from the aggressive effects of corrosive environments increases. The peculiarity of this coating is that Nickel is applied galvanically from three different electrolytes, introducing various additives.

In the dissertation are shown E-pH diagrams for systems containing Nickel and dissolved in a solution of sulfur and oxygen. These diagrams make it possible to assess the risk of corrosion, as modification of the sulfur-coated surface can significantly affect the corrosion resistance of nickel and nickel alloys.

After processing the literature data, a number of experiments were performed.

Their essence was:

- a) obtaining galvanic nickel coatings of different thickness (nickel foil 50-100 microns, samples 6 microns thick);
- b) conducting corrosion tests in acetic acid and its vapors (capturing of polarization curves, massometric measurements);
- c) SEM-investigation of the surface of the samples after exposure to acetic acid vapor;
- d) established the mechanism of corrosion of nickel coatings in concentrated acetic acid and its vapors;

e) the effect of sulfur on corrosion processes on nickel.

To solve the problem of corrosion destruction of shiny nickel coatings in acetic acid and its vapors, measures have been developed to increase corrosion resistance, which consists in the application of two-layer nickel coatings.

To verify the stability of these coatings in acetic acid vapor, studies were performed. Samples were weighed on analytical balances before and after exposure. Test samples of two-layer nickel coating were deposited in accordance with the technology specified in table 3.2. Samples precipitated from nickel plating solutions were also used separately (three samples in each electrolyte).

After 2 hours of exposure of the samples in acetic acid vapor, obvious traces of corrosion are visible only on nickel samples that were precipitated from a solution containing saccharin. Characteristic traces of green nickel corrosion products were observed on these samples. Other samples did not have such drops on the surface.

After 26 hours of exposure, all samples were noticeably were destructed because of corrosion. From the results of massometric measurements it is seen that the samples with bi-nickel coating have less weight loss of the sample. This is due to the fact that in comparison with a single-layer glossy coating containing sulfur inclusions, the bi-nickel coating is more stable in acetic acid vapor. This is made possible by blocking the access of oxygen to the surface of the layer containing saccharin (the first layer of bi-nickel coating). This overlap of the lower nickel coating, in fact, prevents its dissolution and subsequent formation of galvanic pairs and the corrosion rate is slowed down.

According to the methodology of the thesis, the experimental part of the research work was performed using harmful and dangerous substances and materials.

At the laboratory we worked with toxic liquids, namely acids (sulfuric, hydrochloric, acetic) and acetic acid vapors, with the electrical connection used in glassware.

All technical decisions were made taking into account the requirements of labor protection. In the dissertation was given section with analysis of dangerous and harmful factors and means for maintenance of safe working conditions, fire prevention and safety in emergency situations.

Nowadays in the chemical industry much attention is paid to automation. The presence of automated processes helps to increase productivity. In this dissertation with the help of automation succeeded:

- 1) reduce labor costs in working in an aggressive environment;
- 2) ensure compliance with a clear sequence of the technological process;
- 3) reduce the probability of error due to the reduction of the influence of the human factor.

Thus, the main parameters of the galvanic bath, which are associated with the establishment of an automatic line, are:

- temperature;
- acidity of the electrolyte;
- electrolyte level in the bath;
- current and voltage in the bath.

**KEYWORDS:** galvanic coating, nickel, Watts electrolyte, corrosion, sulfur-containing compounds, acetic acid, technological card.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	18
1.1 Основні властивості нікелю та характеристика нікелевих покриттів .....	18
1.2 Електроліти нікелювання .....	20
1.3 Добавки в електроліти нікелювання .....	25
1.4 Корозійна поведінка нікелевих покриттів та вплив на неї включень сірки.....	34
1.4.1 Механізм впливу елементарної сірки на корозію металів .....	36
1.4.2 Вплив сірки на розчинення та пасивацію нікелю та його сплавів .....	38
1.4.3 Діаграми Пурбе для системи Ni-S .....	43
1.4.4 Вплив рН та розчиненого кисню на механізми корозійних процесів .....	46
2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	49
2.1 Підготовка зразків .....	49
2.2 Приготування електроліту .....	49
2.3 Визначення вмісту компонентів покриття .....	50
2.4 Проведення корозійних випробувань .....	50
2.5 Дослідження швидкості корозії .....	52
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	54
3.1 Результати поляризаційних вимірювань .....	54
3.2 Дослідження поверхні зразків при експонуванні в парах оцтової кислоти.....	57
3.3 Визначення швидкості корозії нікелевих зразків в концентрованій оцтовій кислоті та її парах.....	61
3.4 Запропонований механізм корозійного руйнування .....	63
3.5 Практична реалізація блискучих нікелевих покриттів в парх оцтової кислоти.....	64
4 ПЕРЕВІРКА ДОЦІЛЬНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ДВОШАРОВОГО НІКЕЛЕВОГО ПОКРИТТЯ У КОНЦЕНТРОВАНІЙ ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ ТА ЇЇ ПАРАХ .....	72
4.1 Загальна характеристика розробки.....	72
4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства .....	76

4.2.1	Загрози та можливості підприємства .....	15 76
4.3.	Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда .....	79
4.4.	Визначення потенційних споживачів .....	80
4.5	Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку .....	81
4.6.	Оптимальна технологія продажу.....	85
4.7	Карта бізнес-процесів реалізації проекту .....	86
4.8	Оцінка ризиків та страхування розробки.....	87
5	ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ .....	90
5.1.	Охорона праці.....	90
5.1.1	Виявлення та аналіз шкідливих небезпечних виробничих факторів на проектному об'єкті. Заходи з охорони праці.....	90
5.1.1.1	Повітря робочої зони .....	90
5.1.1.2.	Лабораторне освітлення .....	92
5.1.1.3.	Захист від виробничого шуму.....	93
5.1.1.4.	Електробезпека .....	93
5.2.	Безпека в надзвичайних ситуаціях .....	95
5.2.1	Атестація робочого місця.....	95
5.2.2	Безпека проведення експериментальної частини .....	96
5.2.3	Пожежна безпека.....	97
5.2.4.	Аналіз небезпеки об'єкту .....	98
5.2.5	Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю та за захисними властивостями.....	99
6	АВТОМАТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ І КЕРУВАННЯ ВИРОБНИЦТВОМ.....	102
6.1	Аналіз технологічного процесу нанесення захисно–декоративного покриття бі-нікель як об'єкта автоматизації .....	102
6.2.	Опис розробленої схеми автоматизації процесу нанесення захисно-декоративного бі-нікелевого покриття .....	103
6.3.	Висновки щодо виконання поставлених задач автоматизації.....	104

ВИСНОВКИ.....	16
Список використаної літератури .....	105
Додаток А.....	106
Додаток Б.....	111
	113

## ВСТУП

У сучасному світі актуальною проблемою виробничих підприємств і фабрик є корозія різних металевих деталей машин та апаратів, що зменшує період експлуатації будь-якого обладнання. Тому головною вимогою до деталей апаратів на виробництві є їх підвищена хімічна стійкість до атмосферної корозії. Це необхідно враховувати при використанні чорних металів, оскільки вони найбільш схильні до корозії.

Окрім стійкості деталей до атмосферної корозії, покриття можуть наносити ще й для забезпечення таких властивостей як: зносостійкість, твердість, пластичність, антифрикційність та декоративність. Є й випадки, коли одночасно із захисними властивостями, покриття повинно мати і декоративні характеристики. У промисловості для відновлення розмірів деталей, втрачених внаслідок механічного зносу та для надання певних фізичних властивостей (наприклад створення електропровідного шару) часто використовують гальванічні покриття.

Блискучі покриття з нікелю використовують в промисловості як захисно-декоративні покриття деталей та виробів з вуглецевої сталі, сплавів на основі цинку, магнію та міді. Однак існує проблема корозії блискучих нікелевих покриттів в побутових умовах, які за жорсткістю можуть бути наближені до тропічного вологого клімату (пари оцтової кислоти). Схильність блискучих нікелевих покриттів до корозії в оцтовій кислоті та її парах зумовлена підвищеним вмістом сірки в структурі покриттів.

Вплив сірковмісних сполук на процес корозії блискучих нікелевих покриттів не достатньо досліджений, тому актуальним завданням є дослідження впливу вмісту сірки в нікелевій фользі на корозійну поведінку матеріалу покриття. Розробка способів підвищення корозійної стійкості блискучих нікелевих покриттів в парах оцтової кислоти дасть змогу збільшити термін експлуатації виробів та деталей в жорстких умовах експлуатації.

# 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Основні властивості нікелю та характеристика нікелевих покриттів

Гальванічні покриття з нікелю знайшли своє широке використання в машинобудуванні, приладобудівній, автомобільній та велосипедній промисловості, виробництві виробів та товарів домашнього вжитку, для захисту від корозії деталей зі сталі, сплавів на основі цинку та міді. Для забезпечення декоративного зовнішнього вигляду та надання захисно-декоративних властивостей на вироби наносять електролітичні нікелеві покриття.

З початкового етапу розвитку гальваностегії широке використання нікелю в зумовлено його фізико-механічними і хімічними властивостями, які наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.1 – Властивості нікелю

Характеристика	Величина
Колір	Сріблясто-білий
Атомна маса	58,71
Відбивна здатність у видимій частині спектру, %	58-62
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,9
Температура плавлення, °С	1452
Питома теплоємність, Дж/(кг·К)	0,48.103
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, К <sup>-1</sup>	12,5.10 <sup>-6</sup>
Питомий електричний опір, Ом·м	9,068.10 <sup>-6</sup>
Електрохімічний еквівалент, г/(А·год)	1,095
Стандартний електродний потенціал, В	-0,25

Стандартний електродний потенціал нікелю за стандартних умов складає -0,25 В. На повітрі нікель легко вкривається тонкою пасивною плівкою, яка не змінює блиск та захищає метал від руйнівного впливу навколишнього середовища. У випадку, коли нікель використовують як захисно-декоративне

покриття для сталі, у парі Ni – Fe може захищати Fe від корозії тільки за умови безпористого покриття, оскільки у нікелю більш електропозитивний потенціал.

Тонкі нікелеві покриття (товщиною 1...3 мкм) є пористими. Якщо деполаризатор проникає до основного металу, то непомітні на перший погляд пори стають осередком для корозійного руйнування. Пористість майже повністю зникає коли товщина нікелевого покриття 25...30 мкм.

З метою отримання безпористих захисних або захисно-декоративних покриттів використовують послідовне осадження декількох шарів одного і того ж металу, або іншого металу з різних за складом електролітів. При електрохімічному осадженні багат шарових покриттів, пори кожного шару в покритті не співпадають, таким чином відбувається перекривання пор і покриття виходить менш пористим, що сприяє кращому захисту від корозії. Багат шарові покриття дають можливість знизити витрату нікелю з електроліту в результаті використання більш дешевого металу, наприклад Cu.

У техніці широко використовують багат шарові покриття мідь-нікель і мідь-нікель-хром. Такі покриття не поступаються аналогічним за товщиною покриттям чистого нікелю. Для створення багат шарового покриття, спочатку мідь осаджують на залізо із ціаністих електролітів, забезпечуючи цим, більше перекриття пор на основному металі. Нікель при осадженні на мідь перекриває пори мідного покриття. Однак, наявність таких пор може спричинювати корозію мідного підшару (наприклад, в атмосфері діоксиду сірки).

Нікель досить добре зберігається на повітрі, завдяки своїй здатності до пасивування, також він малоактивний по відношенню до дії лугів і кислот. Блискучий нікель в порівнянні з матовим по корозійній активності є більш піддатливим, у зв'язку з меншою хімічною стійкістю в атмосферних умовах. Поясненням цього можуть бути включення сірки S, яка включається в осад за рахунок введення в електроліти нікелювання блискоутворюючих добавок. Потрапляючи в осад, сірка зміщує потенціал нікелю в сторону більш від'ємного значення.[1]

Для збільшення корозійної стійкості блискучих нікелевих покриттів розроблені системи корозійностійких блискучих комбінованих покриттів, до яких відносяться покриття: бі-нікель, три-нікель, СИЛ-нікель.

Покриття бі-нікель характеризується подвійним нікелевим шаром, в якому перший шар, напівблискучий, не містить сірки; це пластичний шар стовбчатої структури. Другий шар, блискучий, більш крихкий, містить в своєму складі сірку та має смугасту структуру. [1]

Враховуючи те, що нікель є катодним покриттям по відношенню до сталі і може захищати сталь від корозії лише за умови відсутності пор у покритті, у порівнянні з одношаровим гальванічним покриттям більш ефективним є покриття три-нікель. При використанні даного покриття на кожному етапі відбувається перекривання пор і відповідно збільшується рівень захисту металевої основи від агресивної дії корозійного середовища. Особливість одержання покриття з даними характеристиками зумовлена тим, що нікель наносять гальванічно з трьох різних за складом електролітів, вводячи різні добавки.

## 1.2 Електроліти нікелювання

Електроліти нікелювання поділяють на комплексні та прості. Комплексні частіше використовують для одержання сплавів. А прості використовують при одержанні одно-, дво- та тришарового покриття. Прості електроліти нікелювання поділяють на: сульфатні, сульфаматні, хлоридні, кремнійфторидні, борфторводневі.

Найбільш поширеними є електроліти на основі сульфату нікелю  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  оскільки дана сіль добре розчинна у воді до  $400\text{г/дм}^3$ . Електроосадження нікелю завжди супроводжується значною катодною і анодною поляризацією, яка залежить як від складу електроліту, так і від режиму ведення процесу (у випадку пасивації анодів концентрація іонів  $\text{Ni}^{2+}$  в прикатодному просторі зменшується, що спричинює зменшення виходу за струмом нікелю). Щоб запобігти пасивації нікелевих анодів в електроліт вводять іони  $\text{Cl}^-$ , які знижують анодну поляризацію. Іони  $\text{Cl}^-$ , розряджаючись на аноді, розчиняють пасивну плівку анодів, тим самим знижують анодну поляризацію. Іони  $\text{Cl}^-$  вводяться у вигляді

$\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  або  $\text{KCl}$ . у свою чергу, підвищений вміст  $\text{Cl}^-$  у розчині збільшує схильність анодів до розчинення, що призводить до нестабільної роботи ванни і збільшення рН в прикатодному просторі. Тому зменшення та збільшення концентрації  $\text{Cl}^-$  є не бажаними при веденні процесу нікелювання і це необхідно контролювати (таблиця 1.2).

При електроосадженні нікелю з кислих розчинів поряд з  $\text{Ni}$  на катоді виділяється і водень  $\text{H}_2$ . За рахунок чого в прикатодному просторі підвищується рН, а це може привести до утворення крихких та шорстких нікелевих покриттів, що пов'язано з співосадженням солей нікелю.

З іншого боку, підвищення кислотності електроліту може призвести до зменшення розсіювальної здатності електроліту та виходу за струмом, через витрати енергії на відновлення водню. Водень, що виділяється при електроосадженні нікелю, погіршує властивості одержуваних осадів, утворюється пористий шорсткий осад з пітингом. Тому, як правило, нікелювання проводять при рН електроліту в межах 4.0- 6,5. Для цього досить часто в електролітах нікелювання в якості буферної добавки використовують борну кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . В електроліти з низьким значенням рН вводять більш ефективні буферні добавки –  $\text{NaF}$  та інших фторидів.

Для збільшення електропровідності в розчини можуть вводити сульфати натрію, або магнію, особливо в розчини з низькою концентрацією сульфату нікелю ( $150 - 200 \text{ г/дм}^3$ ). За наявності солей магнію в електроліті формуються більш пластичні осадки та більшою є розсіювальна здатність використовуваного електроліту.[1]

Чистоту нікелевих електролітів підтримують шляхом безперервної фільтрації, їх селективної і періодичної хімічної очистки, а також використанням чохлів для анодів.

Для стабільної роботи анодів (їх рівномірного розчинення) аноди піддають термообробці і надають еліптичну або ромбоподібну форму. Дані фактори впливають на швидкість розчинення нікелю, а тому позначаються й на якості одержуваних осадів. Катодний вихід за струмом нікелю в сульфатних електролітах знаходиться в межах 90...100%. [2]

Для отримання якісного покриття та коректної роботи ванни варто підтримувати постійним склад електроліту, відповідно необхідно регулярно поновлювати вміст компонентів електроліту: сульфату нікелю, борної кислоти та хлориду. Сталий рН електроліту підтримують введенням 3%-го розчину NaOH або  $H_2SO_4$ .

Якість одержуваних осадів погіршується при накопиченні в розчинні домішок Fe, Zn, Cu, органічних сполук. Максимальною є концентрація  $0,1\text{г/дм}^3$  для Fe. Вміст Cu має бути не більший за  $0,02\text{ г/дм}^3$ , а Zn –  $0,01\text{ г/дм}^3$ . [2]

Для одержання твердих та зносостійких покриттів в електроліт вводять сполуки фосфору, тому осади містять до 10% фосфору.

Таблиця 1.2 – Склад електролітів нікелювання та умови електролізу[2-5]

Електроліт	Складові	С, г/дм <sup>3</sup>	pH	t, °C	i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
Сульфатний	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	300 45 38	1,5-4,5	45-65	2,5-10,0
Твердого нікелювання	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	180 25 30	4,0-5,0	43-60	2,0-10,0
Хлоридний	NiCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	300 38	2,0	50-70	2,5-10,0
Хлоридний з добав- ками [4,5]	NiCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Хлорамін Б ОП	200-300 2,5-5 30-40 0,25-1,00 8 мл/л	0,8-5,5	18-60	0,5-11
Хлоридно-сульфатний	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	200 175 40	3,0	35-50	1,2-5,2
Фторборатний	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HBF <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	75 37 30	2,0-3,5	40-80	4,0-10,0
Кремнійфторидний	Ni(HSiF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	700 50 40	0,5-1	20-50	до 15

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4	5	6
Сульфаматний [3]	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	300-400	3-4,5	40-55	1-12
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10-15			
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	25-40			
	Сахарин	0,5-1,5			
	Лаурилсульфат натрія	0,1-1			

Сульфаматні електроліти відомі тим, що вони дозволяють отримувати осад з максимальною міцністю зчеплення металу покриття з металом основою (сталлю). З сульфаматних електролітів одержують переважно матові нікелеві покриття без внутрішніх напружень. Також дані електроліти використовують для створення товстих осадів нікелю в гальванопластиці, при осадженні спеціальних магнітних сплавів. Вихід за струмом нікелю у сульфаматному електроліті складає близько 100%. [1]

Для швидкісного осадження нікелю на сталь та формування пластичних, світлих осадів використовують фторборатні та кремнійфторидні електроліти. Фторборатні електроліти готують на основі фторборату нікелю  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ . Крім того, вони містять невелику кількість вільної борфторводневої та борної кислот. Даний електроліт має гарні буферні властивості і більш стійкий рН в порівнянні з деякими сульфатними електролітами нікелювання. Вихід за струмом в таких електролітах досягає 100%. Мікротвердість сформованих осадів у фторборатному електроліті досягає 3,5МПа. [2]

Зі звичайних електролітів нікелювання одержують матові осад. Для надання їм декоративного вигляду та блиску їх полірують. Процес полірування дуже працездатний та не дешевий. Також при поліруванні втрачається близько 15-20% нікелю, який йде на покриття. Для полірування необхідно використовувати дороге та дефіцитне обладнання: фетрові та бавовняні круги, хромову мастику, тому частіше в техніці використовують формування блискучих нікелевих покриттів безпосередньо при електролізі. Для формування блискучих осадів

безпосередньо в процесі електролізу в електроліт вводять спеціальні добавки–блискоутворювачі.

### 1.3 Добавки в електроліти нікелювання

Для захисту металевих виробів від корозії та надання їм захисно-декоративних властивостей використовують блискучі нікелеві покриття, отримані електрохімічним способом. Ці покриття, в ряді випадків, мають найкращі технічні характеристики у порівнянні з матовими нікелевими покриттями. Для того, щоб виключити операцію полірування нікелю, застосовують введення блискоутворюючих органічних добавок, які вводяться безпосередньо в сульфатний електроліт нікелювання. В наш час використовують найрізноманітніші блискоутворювачі, як неорганічні так і органічні, але більшість з них можуть погіршувати фізико-механічні та антикорозійні властивості нікелевих покриттів, спричинюючи пітинг. Умовно блискоутворювачі поділяють на сильні та слабкі.

Слабкі блискоутворювачі надають осадам незначного блиску та слабо впливають на величину катодної поляризації нікелю, при цьому вони сприяють формуванню незначних внутрішніх напружень. Такими блискоутворювачами наприклад є сахарин та хлорамін Б.

Сильні блискоутворювачі (наприклад 1,4 – бутиндіол) надають осадам значного блиску та вже за малої товщини покриття викликають значне підвищення катодної поляризації при осадженні нікелю. Більша частина таких блискоутворювачів різко збільшує внутрішні напруження покриття, що може спричинювати відшарування покриття.

В результаті досліджень [6,7] були виявлені сотні органічних сполук, що визивають блиск багатьох гальванічних покриттів. Добавки-блискоутворювачі для нікелю розділені на два класи у відповідності й до складу речовин це: органічні з'єднання, що містять у своєму складі групу –  $\text{SO}_2$  – (перший клас) та сполуки, що містять ненасичені фрагменти (другий клас). Також було встановлено, що блискучі покриття, які не поступаються механічними та фізико-хімічними

властивостями, можуть бути отримані лише із застосуванням чітко підібраних подвійних та потрійних добавок.

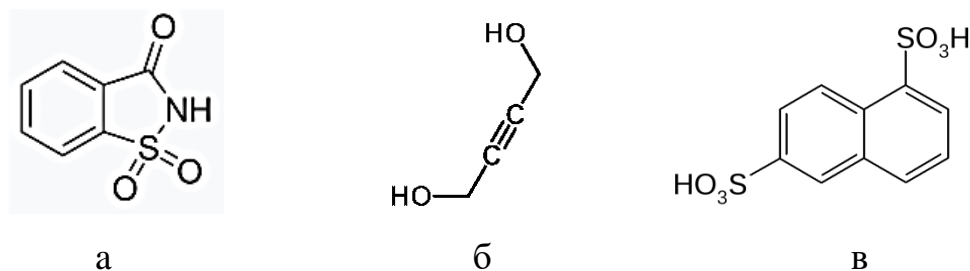


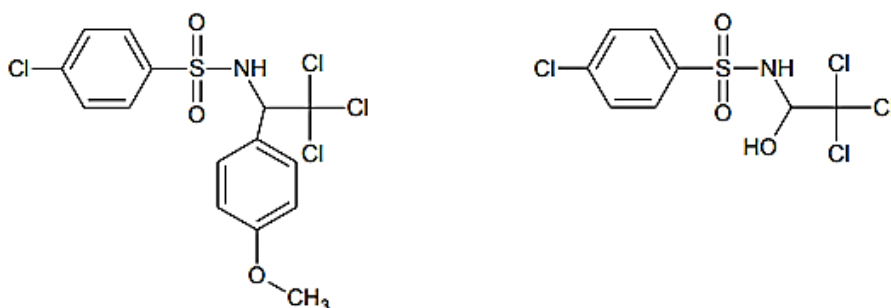
Рисунок 1.1 – Приклади блискоутворюючих добавок:

а) сахарин; б) 1,4 –бутиндіол; в) 1,5 нафталіндисульфокислота.

У ряді робіт [8-11] стверджується, що здатність органічних речовин надавати блиск покриттям та їх вплив на електроосадження нікелю залежить від будови органічних добавок. Тобто, від присутності ненасичених груп, в даному випадку, таких як  $C=N$ ,  $N-C=S$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ . Не менш важливе значення має й те, чи відноситься сполука до класу альдегідів або кетонів і чи є вони галогенозаміщеними. Крім того, встановлено, що за наявності бензольного кільця в сполуці, блискоутворюючий вплив органічних добавок майже завжди виявляється дієвим і покриття мають блиск, винятком є лише присутність п-амінобензолсульфаміда.

Принято вважати, що при нанесенні гальванічного покриття в нікелевий осад включається сірка, яка і додає йому блиск, але при цьому можлива зміна структури та морфології осаду. Однак наявні й дані про використання органічних сполук, що не містять сульфогрупу. Наприклад, пропонується застосовувати ізонікотинову кислоту [12] та 2-окси-4,6-диметилпіримідин [13].

У якості блискоутворюючих добавок використовують різноманітні похідні трихлоретиламідів рис.1.2.



а

б

Рисунок 1.2 – Похідні трихлоретиламідів:

- а) 4-хлоро-N-[2,2,2-трихлоро-1-(4-метоксифеніл)етил]бензенсульфонамід; б) 4-хлоро-N-(2,2,2-трихлоро-1-гідроксиетил)бензенсульфонамід.

Вище наведенні добавки при введенні їх у сульфатний електроліт нікелювання проявляють блискоутворюючий фект. Добавка (рис.1.2 а) концентрацією 0,1-0,2г/л дозволяє отримати блискуче, рівне покриття з виходом за струмом нікелю 93-96%. Добавка (рис.1.2 б) дає блискуче покриття при концентрації 0,3 г/л з виходом за струмом нікелю 94% [14].

У роботі [15] автори досліджували введення в електроліт нікелювання трихлоетиламідів карбонових та сульфонових кислот (рис.1.3 а,б). Результати показали, що дані добавки дозволяють отримати якісні низькопористі покриття. Блискоутворюючий ефект трихлоетиламідів сульфонових кислот пов'язують з можливістю електрохімічного розкладу даних сполук на катоді з утворенням простих сірковмісних сполук, які або утворюють сульфід нікелю, або сприяють включенню сірки в кристалічну структуру покриття. Також було виявлено найбільш сприятливі концентрації введених добавок, при яких відбувається формування блискухих покриттів.

Найменша концентрація необхідна для трихлоретиламіду оцтової кислоти, блискоутворююча дія якого пов'язана з можливістю адсорбції молекул на поверхні покриття, що буде зумовлювати вирівнюючу дію. При цьому сама добавка в склад покриття не входить. При дослідженні кристалічної решітки нікелю спостерігається розклад таких добавок під дією електричного струму або десорбція з поверхні. Протікання зворотних процесів сорбція-десорбція сприяє тому, що реагент проявляє блискоутворюючий ефект при незначній концентрації. Центрами адсорбції молекул можуть бути атоми азоту, кисню в гідроксильній та карбоксильній групах. Можливо, що фенольне кільце в трихлоретиламідах сульфонових кислот ускладнює адсорбцію сполук і їх блискоутворюючий ефект проявляється в меншій мірі ніж у трихлоретиламідах оцтової кислоти.[15]

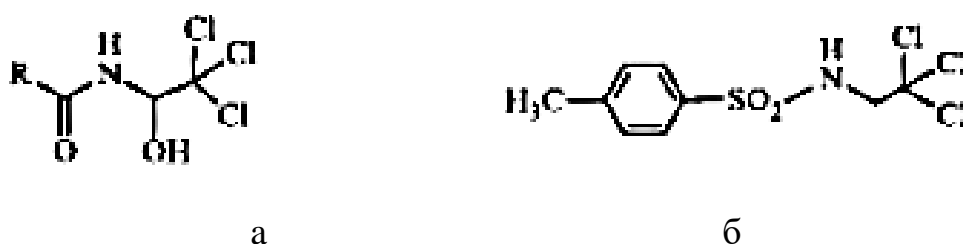


Рисунок 1.3 – Блискоутворювачі:

а) трихлоетиламід карбонової кислоти; б) трихлоетиламід сульфонові кислоти.



присутня в блискоутворювачах, на корозійну поведінку блискучих нікелевих покриттів є спірним питанням. У роботі [23] розглянуто вплив включень сірки на корозійну поведінку електролітичних нікель-залізних сплавів. У даній роботі згадується, що сірка включається в покриття внаслідок введення в електроліт блискоутворювачів, при цьому вона підвищує схильність до корозії та швидкість корозії даних покриттів. Матуліс [24] встановив, що під час осадження нікелю в присутності сахарину, на катоді одночасно відбуваються дві реакції: гідрування сахарину без відщеплення сірки (сірка з органічним ланцюгом) та з повним відщепленням сірки від молекули з формуванням бензаміду та сульфаміду. Наведені реакції протікають одночасно в адсорбційному шарі.

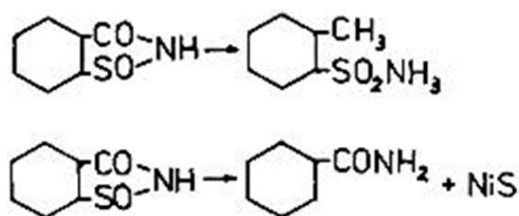


Рисунок 1.5 – Реакції, що протікають на катоді при електроосадженні нікелю в присутності сахарину [24]

Аналогічні дослідження Буткена та Моцкуте [25] підтвердили, що під час осадження сплаву на катоді вміст бензаміду в суміші продуктів розпаду сахарину значно нижче, ніж при звичайному нікелюванні. Також вони зазначили, що стійкість покриття до корозії залежить від способу включення сірки в осад.

Результат роботи [23] показує, що навіть за наявності малої концентрації ( $0,3\text{г/дм}^3$ ) сахарину в електроліті, вміст сірки в покритті складає вже  $0,05\%$ . При збільшенні вмісту сахарину до  $1\text{г/дм}^3$  включення сірки подвоюється і залишаються незмінними (близько  $0,1\%$ ). Це може бути зумовлено тим, що концентрація сірки в покритті продовжує збільшуватись в той час, як швидкість корозії зменшується. Також авторами було зазначено, що в залежності від вмісту сірки в покритті відмінною є і морфологічна структура поверхні покриття (більш гладка чи шорстка), що в свою чергу впливає на швидкість процесу корозії осадженого покриття. Однак власне вплив сірки або будь-який механізм корозії нікелевих покриттів за наявності сірки не було запропоновано.

У роботах [24, 25] авторами було зроблено припущення, що кількість сірки, яка включається у склад осаду Ni-Fe у вигляді сульфідів під час осадження, нижча за кількість сірки в органічних сполуках. Це припущення пов'язано зі зміною швидкості відщеплення сірки від сахарину, на що, ймовірно, впливає наявність стабілізуючих добавок у електролітах для осадження сплаву, необхідних для з'єднання іонів заліза в комплекси. В даній роботі автори дійшли висновку, що сірка, яка входить до складу нікель-залізного сплаву (внаслідок введення в електроліт блискоутворювачів) міститься в основному в несульфідному стані, тобто знаходиться в органічному ланцюзі, що призводить до зниження швидкості корозії пластини, що робить її співмірною з чистим нікелевим покриттям. Структурні зміни (текстура та морфологія) які відбуваються внаслідок включення сірки в покриття із сплаву сприяли гальмуванню швидкості корозії і тим самим покращували корозійну стійкість покриттів [23].

У роботі [26] показано, що використання блискоутворюючих добавок у розчинах для покриття призводить до включення в магнітний осад різної кількості немагнітних включень. У включеннях також можна знайти цілі молекули добавок або молекулярні фрагменти. Якщо кількість включених добавок невелика то загалом вважається корисною для бажаної магнітної м'якості. Однак значна присутність сірки, сульфідів металів або сірковмісних органічних молекул може призвести до погіршення корозійної стійкості магнітного сплаву. Припущено, що включення сірки в магнітний осад, що надходить із сахарину як добавки, відбувається або через адсорбцію-електроредукцію сахарину, або через її фізичне включення під час формування покриття. Перший механізм являє собою хімічний шлях, який зумовлений включенням молекулярних фрагментів сірковмісних сполук та сульфідів металів у покриття. Тоді як другий являє собою включення цілих молекул сахарину в яких атом сірки є невід'ємною частиною молекули.

У даній роботі [26] автори проводили всебічне дослідження впливу включень сірки на електроосаджений сплав Co-Fe. Результати показують, що сахарин, що використовується як добавка, є основним джерелом постачання сірки в покриття. Концентрація сахарину знаходиться в межах 0,06 до 2,5 г/л. Автори підтверджують висунуте раніше припущення, що включення сірки відбувається за

трьома незалежними механізмами, з яких два пов'язані з сахарином: фізичне включення молекул сахарину та електроредукція сахарину. Також запропоновано аналітичну модель, що дозволяє припустити, що молекули сахарину є домінуючим джерелом сірки у покритті коли концентрація сахарину менша 0,7г/л. Для розчину з вмістом сахарину більшим ніж 0,7 г/л основним джерелом сірки в покритті є сульфід металів. Також було встановлено, що зі збільшенням вмісту сірки в покритті формувались більш м'які плівки Co-Fe. Дослідження корозійної поведінки отриманих покриттів показують, що включення сірки в плівки Co-Fe призводить до їх вищої сприйнятливості до корозії.

При електроосажденні покриття можуть спостерігатись нерівності мікрорельєфу, більшість блискоутворювачів сприяють збільшенню товщини осадів в мікробовинах, тим самим вирівнюючи або ж згладжуючи загальний мікропрофіль поверхні. Такі речовини називають вирівнюючими добавками. Є ряд речовин, що сприяють зниженню поверхневого натягу розчинів нікелювання, пригнічують пітинг в електролітах нікелювання.

Таким чином, сучасні електроліти блискучого нікелювання повинні містити добавки трьох – чотирьох типів. При створенні електролітів блискучого нікелювання добавки підбирають таким чином, щоб одна речовина виконувала декілька функцій, наприклад, щоб блискоутворювач був і вирівнюючою добавкою.

Для формування блискучих нікелевих покриттів з високими фізико – механічними властивостями необхідно вводити в електроліт сильний блискоутворювач, який володіє вирівнюючою властивістю, або слабкий блискоутворювач та антипітингову добавку. Пластичні, дзеркально блискучі нікелеві покриття з мінімальними внутрішніми напруженнями можна отримати лише при введенні в електроліт одночасно сильних і слабких блискоутворювачів (таблиця 1.3).

При виборі концентрації добавок, особливо у випадку сильних блискоутворювачів, варто враховувати, що оптимальна концентрація добавки як блискоутворювача не співпадає з оптимальною кількістю речовини як вирівнюючої добавки.[1]

Для запобігання пітингу в електроліт вводять поверхнево-активні речовини–змочувачі, що знижують поверхневий натяг розчину на межі метал-розчин, тим самим сприяють відриву бульбашок водню від металу. Необхідно відзначити, що введення антипітингової добавки не усуває причину пітингу, а тільки пригнічує його. При регулярному введенні в електроліт поверхнево-активних змочуючих добавок електроліт нікелювання починає виконувати, паралельно і роль розчину для знежирення, і незабаром може призвести до або комплексного очищення, або повної заміни. З цієї причини боротьба з пітингом повинна бути спрямована на профілактику забруднення ванни нікелювання. Для попередження пітингу слід ретельно знежирювати поверхню деталей, стежити за якістю промивних операцій, особливо після операції знежирення, строго підтримувати кислотність розчину в заданому діапазоні і періодично чистити електроліт від органічних домішок шляхом фільтрації через активоване вугілля. [26]

Таблиця 1.3 – Склад електролітів блискучого нікелювання та умови електролізу [2,27]

Складові	C, г/дм <sup>3</sup>	pH	t, °C	i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>
1	2	3	4	5
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	120-170	4,8 – 5,5	20–40	0,5 – 1,2
NaCl	10-15			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20-30			
1,5 нафталіндисульфокислота	1-2			
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	120-150			
NaCl	20-30			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-40	3,5 – 5,8	20–60	0,3 – 0,8
1,4 бутиндіол	0,2-0,4			
Сахарин	0,8-1			
[27] NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	200-300			
NaCl	5-7			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20-30		16-25	1,5-2
Хлорамін Б	2-3			
Гліцериновий альдегід	2,5-3,5			

## **1.4 Корозійна поведінка нікелевих покриттів та вплив на неї включень сірки**

Пітингова корозія – місцева деструкція металів у вигляді окремих точково вражених ділянок. Даний процес характерний металам і сплавам, що здатні до пасивації, такі як хромнікелеві сталі, нікель, алюміній та інші, що експлуатуються у морській воді, атмосферних умовах та ґрунті. Різновидом пітингової корозії є корозія багат шарових систем.

Загально прийнято, що умовами, які приводять до виникнення пітингової корозії, є наявність в розчині окисників і агресивних аніонів, в першу чергу хлоридів. Також до пітингової корозії призводить і енергетична неоднорідність поверхні металу. Енергетично вигідними місцями зародження пітингів є гетерогенні включення. Усунення всіх або найбільш активних включень призводить до підвищення корозійної тривкості металів.

На чистих металах місцями зародження пітингу є дефекти кристалічної решітки, наприклад, скупчення дислокацій. При збільшенні кількості неметалевих включень число ділянок вражених пітингом зростає, що призводить до зниження швидкості пітингової корозії в даних ділянках.

Процес утворення зародків пітингу можливий в межах пасивної області. Ймовірність формування зародків пітингової корозії зростає з підвищенням потенціалу і падає з пониженням дефектності пасивної поверхні. Попереднє потовщення поверхневих оксидів призводить до гальмування пітингу. З підвищенням температури корозійного середовища і концентрації активуючих аніонів вплив вихідного стану поверхні на формування пітингу зменшується; активність щодо «слабких» дефектів поверхні зростає. У ряді випадків можливе злиття всіх утворених пітингів, що приводить до делокалізації процесу розчинення. Вважають, що такий перехід може виявитися корисним, оскільки пітингова корозія перетворюється в менш небезпечну рівномірну корозію.

Відомі методи боротьби з пітинговою корозією, які полягають у збільшенні ступеню чистоти металу, використанні корозійно стійких сплавів, застосуванні інгібіторів корозії, здійсненні електрохімічного захисту.

Найбільш поширеними багатошаровими системами, що піддаються пітинговій корозії в атмосферних умовах, є захисно-декоративні покриття (нікель - хром, мідь-нікель-хром і т.п.) [1, 2]. Механізм пітингової корозії даних багатошарових покриттів пов'язують з різницею потенціалів хрому і нікелю. Вважають, що запасиваний хром є катодом, в той час як нижній шар нікелю, оголений в порах або тріщинах хромового шару, стає анодом корозійної системи. Велика катодна поверхня і маленька анодна поверхня створюють умови, сприятливі для швидкого розвитку корозійних руйнувань у вигляді пітингу в нікелевому шарі.

Розчинення нікелю триває і після того, як корозійні руйнування досягнули мідного шару, який також починає розчинятися. В той час, коли вже починає руйнуватися сталь, процес анодного розчинення міді і нікелю майже припиняється. Руйнування покриттів, як правило, відбувається швидше в промислових районах із забрудненим повітрям, що містить домішки сірчистого газу, і в північно-приморському районі з високим вмістом в повітрі аерозолів солей морської води.

Підвищення захисних властивостей мідь-нікель-хромових покриттів досягається за рахунок зміни динаміки корозійного процесу шляхом включення декількох нікелевих шарів (бі-нікель, три-нікель), що відрізняються електрохімічною поведінкою. [1]

У двошарових покриттях, що складаються з напівблискучого (менше 0,005% сірки) і блискучого (0,05% сірки) нікелевих шарів, швидкість корозії напівблискучого шару істотно нижче, ніж швидкість корозії блискучого. Таке співвідношення швидкостей корозії сприяє тому, що руйнування локалізовано переважно в шарі блискучого нікелю. Корозійні руйнування, досягнувши межі шарів, продовжують розвиватися в напрямку, паралельному поверхні зразка, в шарі блискучого нікелю і в значно меншій мірі спостерігається розвиток корозійного процесу вглиб покриття до основного металу, або ж до напівблискучого шару.

Подальше підвищення захисних властивостей покриттів отримують за рахунок введення між напівблискучим і блискучим нікелевими шарами тонкого

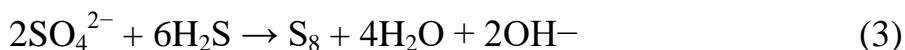
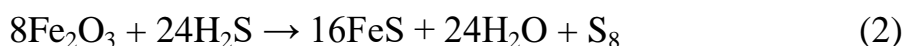
шару нікелю (товщиною 2-3 мкм), що містить 0,12-0,15% сірки. Таке покриття називають три-нікелем. При нанесенні трьох шарів нікелю відбувається перекривання пор і відповідно збільшується рівень захисту металу основи від агресивного впливу корозійного середовища. Особливість такого покриття полягає в тому, що нікель наносять гальванічно з трьох різних за складом електролітів, вводячи різні добавки.

Перший шар наносять у звичайному електроліті Уотса з єдиною добавкою— змолувавачем (диспергатором). Покриття при цьому формується фактично матове. Другий шар формують з підвищеним вмістом сірки S (0,12 – 0,2%) товщиною до 2 мкм. Даний шар є більш активним анодом в порівнянні з верхнім (третім) блискучим шаром, внаслідок чого корозія відбувається безпосередньо вздовж межі блискучого та напівблискучого шарів. Завдяки цьому додатково затримується проникнення корозійного процесу через напівблискучий нікелевий шар до поверхні основного металу. Третій шар нікелю переважно одержують блискучим. [2]

Істотне підвищення захисних властивостей покриттів отримують за рахунок використання мікротріщинуватості або микропористого хромування, що приводить до делокалізації корозійного процесу. Висока щільність дефектів у хромовому шарі збільшує анодну поверхню і тим самим зменшує швидкість проникнення корозійних руйнувань через шари покриття [2].

#### 1.4.1 Механізм впливу елементарної сірки на корозію металів

Свердловини з кислим газом часто утворюють елементарну сірку, що може спричинити корозію м'якої сталі [28]. Автори цього дослідження ставили на меті дослідити механізм корозії за участю елементарної сірки. у своїй роботі, вони стверджували, що основним джерелом елементарної сірки в свердловинах з кислими газами є продукти окислення сірководню:



У цій серії експериментів [28] сублімовану елементарну сірку (ACROS 99,999%) осаджували на відшліфовані зразки, нагріваючи її трохи вище температури плавлення (115 °C), а потім виливали її на поверхню зразка (сталь Х65). Сильна корозія спостерігалась щоразу під краплею сірки. У деіонізованій воді більша частина корозійних руйнувань відбулася під ділянкою, де сірка та сталь мають прямий контакт. На основі цього спостереження було припущено, що пряма реакція між сіркою та залізом була домінуючою реакцією під час процесу корозії. Однак, після додавання солі до досліджуваного розчину, корозія сталі поширюється за межі краплі сірки, що охоплює всю поверхню зразка металу. Швидкість корозії також зросла, це свідчить про те, що присутність хлорид-іонів відіграє важливу роль у процесі корозії, а також вказує на те, що електрохімічні реакції можуть лежати в основі корозії під дією елементарної сірки. Для подальшого підтвердження електрохімічної природи даного типу корозійних процесів були проведені нові експерименти.

У подальших експериментах [28] електричний ізоляційний або провідний бар'єр був розміщений між краплею сірки та поверхнею зразка металу, таким чином, щоб відокремити сталь та сірку від прямого контакту. Проведення цих експериментів мало розкрити механізми корозії сірки, виділивши важливість двох основних параметрів: пряма фізична близькість та електричний контакт сірки та сталі. З ряду подібних експериментів було зроблено висновок, що коли зразок сірки та сталі знаходився у фізичній близькості, але електрично ізольовані один від одного, корозія не підлягає вимірюванню і практично не було отримано плівки продуктів корозії. Це говорить про те, що фізична близькість між сіркою та сталлю є недостатньою для спричинення корозії. Також в серії експериментів було встановлено, що якщо поверхня сталі та сірки фізично відокремлені, але електрично з'єднані, кількість сірки зменшиться, залізо окислиться і між ними утвориться сульфід заліза. Однак внаслідок розділення і через непроникність вуглецевого листа (який використовували в якості фізичного бар'єру, але в той же час, і електричного контакту між сталлю та сіркою) реактивним частинкам було важко дифундувати наскрізь, і тому корозія була незначною. Зроблено висновок, що електричний зв'язок між сіркою та сталлю не призводить до сильної корозії.

Інші експериментальні результати свідчать про те, що коли вуглецевий лист забезпечував електропровідність середовища для перенесення електронів між сіркою та сталлю та був фізичний контакт (нааявні отвори в бар'єрі), це дозволяло масово переносити частинки, а корозія була значно вищою. [28]

З вищенаведеного дослідження було зроблено висновок, що корозія під дією елементарної сірки може відбуватися без прямого контакту сірки та поверхні сталі. Сильна корозія може виникнути, коли сірка і сталь електрично з'єднані і перебувають у фізичній близькості один до одного. Це дослідження виявило електрохімічну природу корозії під впливом елементарної сірки.

#### **1.4.2 Вплив сірки на розчинення та пасивацію нікелю та його сплавів**

У роботі [29] досліджено вплив сірки на розчинення та пасивацію нікелю в кислому середовищі. Кількість сірки на поверхні металу вимірювали за допомогою радіотелескопа 35S. Було зроблено висновки, що наявність моношару адсорбованої сірки на нікелі збільшує швидкість розчинення нікелю в активній області та розширює активну область до більшої кількості анодних потенціалів. Утворення пасивного шару вимагає часткової десорбції адсорбованої сірки. Коли сірка гомогенно розчинилась в основній масі металу, були отримані наступні експериментальні результати:

Існує певна критична концентрація сірки, вище якої зникає активно-пасивний перехід. Ця концентрація залежить від кристалографічної орієнтації або кристалічної структури. Чим вище швидкість розчинення покриття, тим нижчою є критична концентрація (покриття з високою швидкістю розчинення збагачується швидше сіркою, а тому потребує більш низького вмісту сірки в масі, ніж покриття з низькою швидкістю розчинення, оскільки швидкість розчинення залежить від кристалічної структури).

Розчинення металу призводить до збагачення поверхні сіркою, що відповідає за пригнічення процесу утворення пасивного шару. Це збагачення надалі розвивається поза моношаровим покриттям, поки не утворюється тонка плівка сульфїду нікелю з нерухомою товщиною. Розчинення металу відбувається через цей шар із надзвичайно високою густиною струму.

За певних умов на кутах деталей спостерігалася локалізована корозія з епітаксіальними ямами. Ця локалізована корозія (пітинг) пояснюється локальним пригніченням утворення пасивної плівки, обумовленим місцевим збагаченням сірки. Місцеве збагачення сірки зумовлюється переважним розчиненням металу при структурних дефектах, таких як точки закінчення дислокацій на поверхні. Цей ефект може бути посилений можливою сегрегацією сірки в дислокаціях під час попередньої термічної обробки.

Утворення пасивного шару NiO може також гальмуватися, коли сірка вводиться не в метал, а в електроліт, у вигляді розчинного сульфїду. У всіх досліджених випадках пасивація металу може відбуватися лише в тому випадку, якщо концентрація сірки на поверхні нижча ніж у моношаровому покритті. [29]

Автори роботи [30] досліджували анодну поляризацію сплаву Ni-25Fe, що містив сірку та склад продуктів реакції. Вони встановили, що вміст сірки на поверхні збільшується під час анодної поляризації. Зокрема, це призводить до утворення адсорбованого моношару сірки і подальшого зростання тонкої плівки сульфїду, яка не має захисних властивостей і досягає товщини, що відповідає 10 шарам атомів сірки. Також автори розглядають вплив адсорбованої сірки на ряд факторів при розчиненні та пасивації Fe, що містить сплав Ni: каталітичний вплив на швидкість розчинення; виключення формування пасивуючої оксидної плівки.

У роботах [30-33] було показано (рис.1.6), що пригнічення пасивації відбувається за рахунок збагачення сіркою поверхні під час розчинення металу. За допомогою вимірювань радіосигналів було виявлено, що один моношар сірки адсорбується з потенціалом трохи вищим, ніж потенціал пасивації для безсірчаного сплаву. Збільшення поляризаційного потенціалу спричинює подальше збагачення сірки на поверхні аж до стаціонарного покриття сіркою. Максимальне збагачення ~ 10 моношарів досягається вище 800 мВ, тоді покриття залишається постійним. Поки цей стаціонарний стан не досягається, загальна кількість сірки, що знаходиться на поверхні, відповідає загальній кількості сірки розчиненої у сплаві. [30]

Спектри, отримані після поляризації зразка, що не містить сірки, до потенціалу в пасивному діапазоні сплаву показали, що виявляються як металевий,

так і оксидний стани Ni і Fe, а шар утворених продуктів реакції дуже тонкий. Товщина шару, за оцінками, становить  $10 \text{ \AA}$ . З спектрів видно, що Ni присутній як у оксидній, так і в гідроксидній фазах. Ще одним доказом існування цих сполук є два піки кисню, які представляють кисень у гідроксиді та оксиді [30].

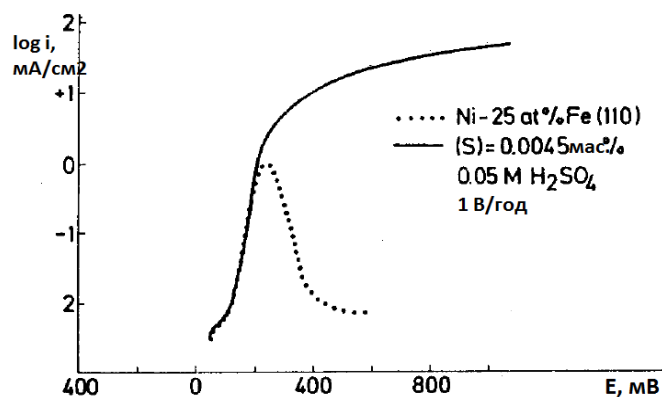


Рисунок 1.6 – Поляризаційні криві сплаву Ni-25Fe в 0,05М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Суцільна крива знята для сплаву, що містить 0,0082 ат.% сірки. Пунктирна крива для зразка, що не містить сірки [30].

Спектри електронної спектроскопії записані після поляризації сірковмісного зразка показали, що інтенсивність кисневих сигналів нижча, ніж у випадку осаду, що не містить сірки. Це узгоджується з тим, що поверхня не пасивується. Також спектри показують, що енергія зв'язку сірки в адсорбованому стані та в сульфіді однакова в межах похибки експерименту. Виявляється, що положення сигналів нікелю від металу та сульфідної фази збігаються. Однак супутниковий сигнал змінюється в спектрі сульфідної фази. Положення піків сірки, отриманих після поляризації сірковмісного сплаву, приблизно однакові з сигналами, отриманими від адсорбованої сірки та сульфїду. Звідси робиться висновок, що над покриттям, яке насичене адсорбованою сіркою на поверхні утворюється сульфід під час анодного розчинення сплаву. [30]

У роботі [30] також було показано, що співвідношення  $6,8 \pm 0,3$  відповідає майже повному моношару нікелю на поверхні. Отриманий результат показує, що адсорбція сірки відбувається на багатій нікелем поверхні. Це може мати важливе значення для стійкості адсорбованого шару сірки на поверхні сплаву.

Ряд досліджень у роботах [30,31] показали, що поверхня збагачується сіркою під час анодної поляризації сірковмісного (0,0082 ат.%) сплаву Ni-25 Fe.

Встановлено, що в цьому випадку поверхня вкривається моношаром адсорбованої сірки з потенціалом, близьким до потенціалу, при якому безсірчаний сплав починає пасивуватися. Зрозуміло, що адсорбована сірка гальмує пасивацію сплаву, так що анодний струм зростає із збільшенням потенціалу в області, де безсірчаний сплав пасивується.

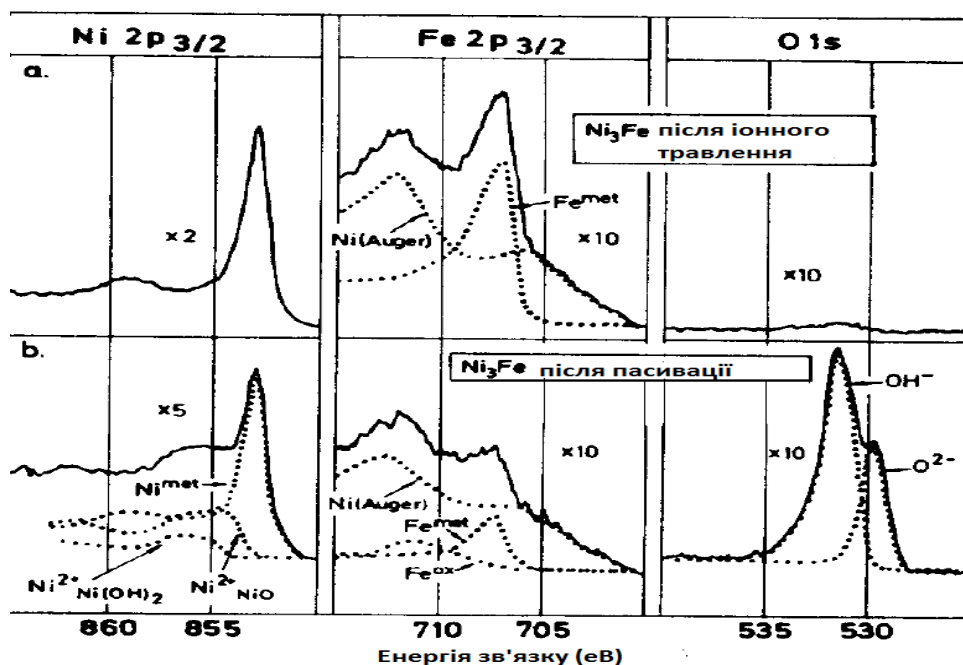


Рисунок 1.7 – Спектри електронної спектроскопії для хімічного аналізу, зняті зі сплаву Ni-25Fe без сірки після іонного травлення та після пасивації [30]

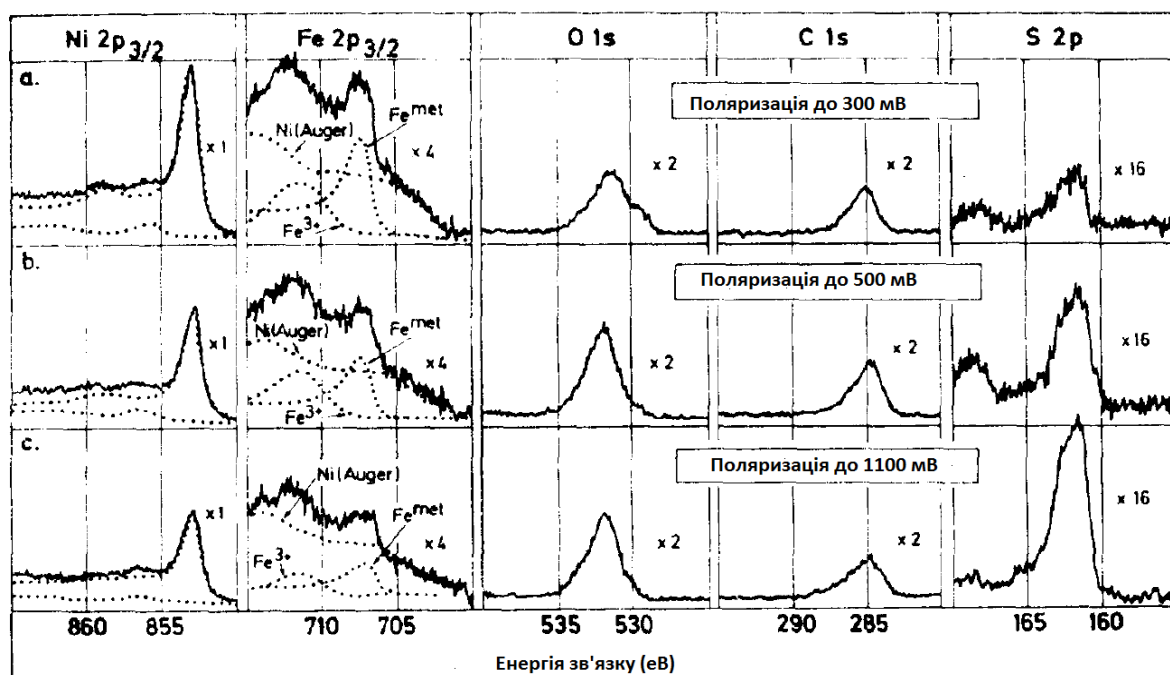


Рисунок 1.8 – Спектри, зняті зі сплаву Ni-25Fe, який містить сірку, поляризованого до: 300, 500, 1100 мВ відповідно [30]

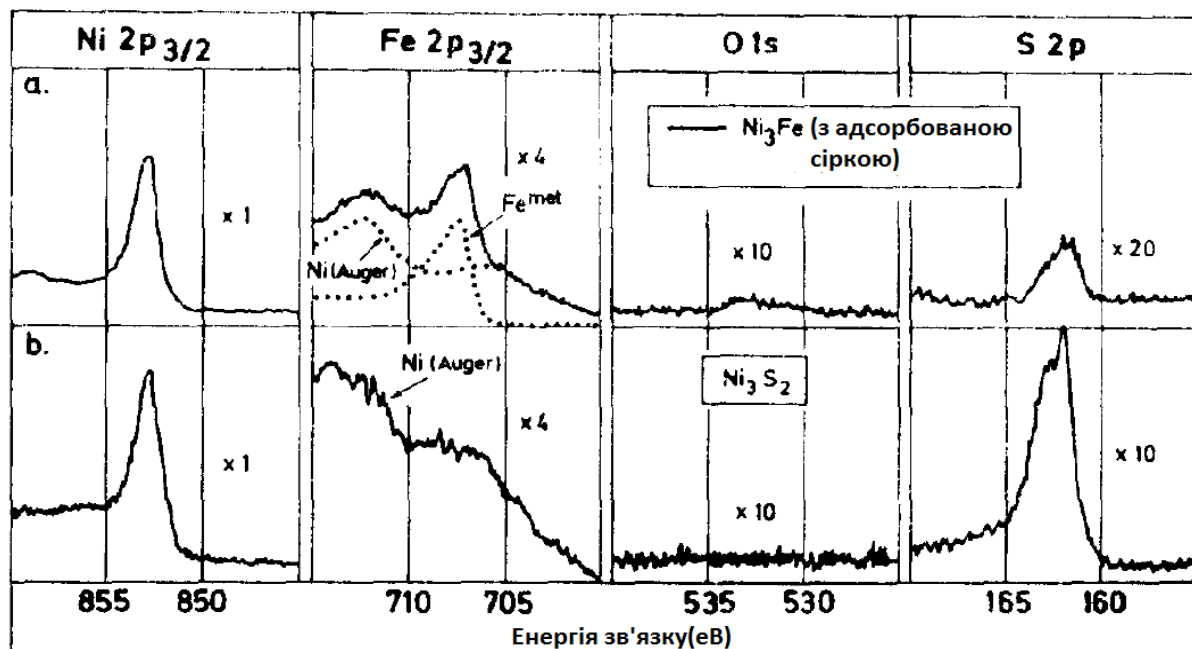


Рисунок 1.9 – Спектри зняті зі сплаву Ni-25Fe, покритого моношаром сірки та  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [30]

Дослідження методом електронної спектроскопії підтвердило радіохімічні результати, що кількість сірки на поверхні збільшується з потенціалом аж до потенціалу, вище якого досягається стаціонарний стан. Виміряне співвідношення між атомними концентраціями S: Ni: Fe становить 1,0: 1,5: 0,3. Це дає співвідношення металу до сірки 1,8: 1 та молярну частку заліза  $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni}) = 0,17$ . Цей результат вказує на те, що продуктом реакції є сульфід нікелю, що містить залізо, зі стехіометрією типу  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Серед ряду сульфідів нікелю,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  має найвище співвідношення металу та сірки (1,5: 1). Розчинність Fe в  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ~ невідома. Єдиним сульфідом нікелю, в якому вміст заліза може бути високим, є сульфід  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , подібний до шпінелі, який приймає залізо до складу  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ . Але цей сульфід автори виключають, на основі виміряного співвідношення металу та сірки. Більш вірогідним є утворення сульфїду типу  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , оскільки це найбільш стабільна сполука з можливих сульфїдів нікелю та заліза,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  також є сульфїдом, який утворюється під час поляризації нікелю, легованого сіркою. [30]

Автори запропонували модель зародження та росту сульфїдів: адсорбований шар сірки перетворюється в один шар сульфїду; тоді товщина сульфїду збільшується за рахунок одночасного багатшарового зростання до постійного значення ( $25 \text{ \AA}$ ).

### 1.4.3 Діаграми Пурбе для системи Ni-S

В літературних даних [34] великий інтерес представляють діаграми E-pH для систем, що містять нікель та адсорбовані сірку і кисень. Дані діаграми дають можливість зробити оцінку ризику корозії, оскільки модифікація поверхні, покритої сіркою, може суттєво вплинути на корозійну стійкість нікелю та нікелевих сплавів.

Діаграми наведені на рис.1.10-1.11 для наступних активностей розчиненої сірки:  $(S) = 10^{-4}$ ;  $(S) = 10^{-6}$ . Вважають, що площа електрода досить мала, таким чином активність практично не залежить від покриття сіркою поверхні. Діаграми для активності сірки  $10^{-4}$  накладаються на діаграму S-Ni-H<sub>2</sub>O для активності розчинених видів нікелю  $Ni = 10^{-6}$ . Для кожної діаграми область стабільної адсорбції сірки на катодній стороні обмежена лініями, що відповідають значному покриттю поверхні сіркою:  $\theta_S = 0,1; 0,5; 0,9$ . Відповідні області стабільності адсорбованої сірки та кисню розділені лініями, що відповідають відношенню  $\theta_O/\theta_S$ : 0,01; 1; 100. При співвідношенні  $\theta_O/\theta_S < 0,01$  сірка може розглядатися як єдиний адсорбований компонент. При співвідношенні  $0,01 \leq \theta_O/\theta_S \leq 100$  адсорбована фаза являє собою суміш сірки та кисню. В області стабільності H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> співвідношення  $\theta_O/\theta_S$  приймає значення нижче 0,01 для всіх наведених тут випадків (рис.1.10-1.11), сірка може вважатися єдиним адсорбованим видом у вигляді H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> для всіх наведених діаграм.

В даній роботі показано, що в області стабільності HS<sup>-</sup> співвідношення  $\theta_O/\theta_S$  змінюється залежно від pH. Вертикальна лінія, що показана в області стабільності HS<sup>-</sup> (рис.1.11 б), відповідає співвідношенню  $\theta_O/\theta_S = 0,01$ . Зліва від цього рядка адсорбується лише сірка, праворуч від цієї лінії кисень з сіркою. В області стабільності S (яка існує лише при 25 °C для розглянутих тут видів розчиненої сірки) поверхня нікелю насичена адсорбованою сіркою, тобто покрита повним моношаром сірки. В межах областей стабільності HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, область

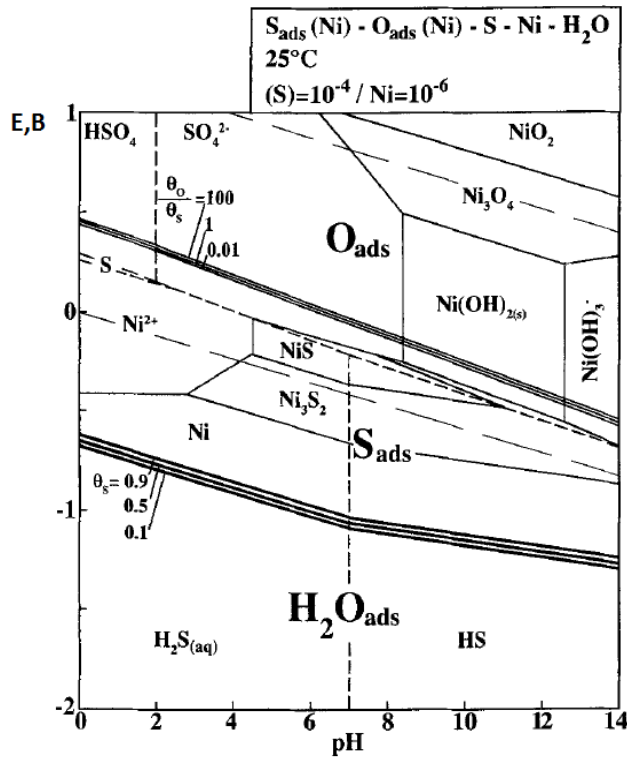
стабільності адсорбованої сірки обмежена з анодної сторони прямими лініями E-pH.

Автори [34] стверджують, що наведені тут схеми дозволяють передбачити умови E-pH, в яких моношар сірки адсорбується на нікелі. Через відсутність точності термодинамічних вимірювань, які зараз доступні для хемосорбованої сірки та кисню, невизначеність положень ліній E-pH є відносно високою. Як наслідок, положення меж областей стабільності розглядаються як наближені. Однак можна вивести наступні основні ознаки.

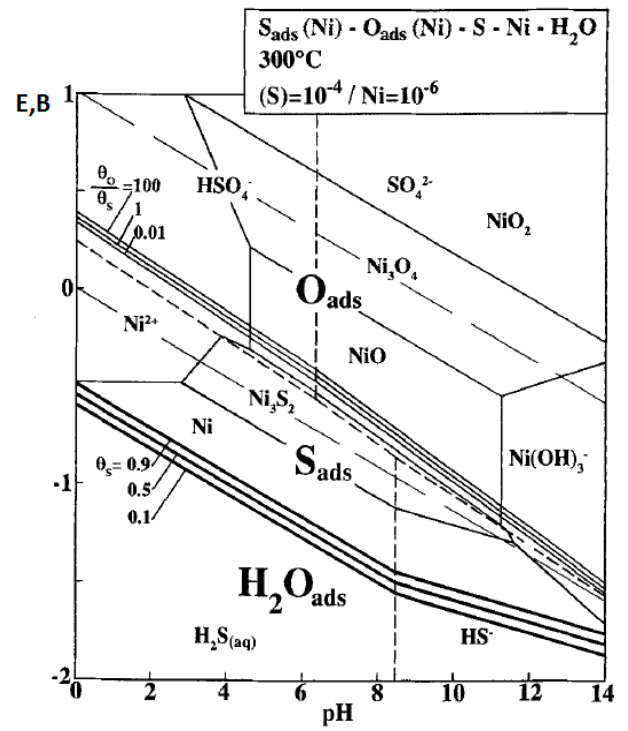
При анодному збільшенні потенціалу адсорбована вода заміщується адсорбованою сіркою в областях стабільності  $H_2S_{(aq)}$  і  $HS^-$ , а потім сірка заміщується адсорбованим киснем в областях стабільності  $HSO_4^-$  та  $SO_4^{2-}$  у вузькому діапазоні потенціалу (-0,03 В при 25 °С та 0,06 В при 300 °С).

За кімнатної температури та активності  $(S) = 10^{-4}$  і  $(Ni) = 10^{-6}$  (рис. 1.10 а) область стійкості сірки, адсорбованої на нікелі, набагато більша ніж область сульфідів нікелю, що перекриває області стійкості  $Ni$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ni(OH)_2$  та  $Ni(OH)_3^-$ . При 300 °С та активності  $(S) = 10^{-4}$  (рис. 1.10 б), лише сірка адсорбується в областях стабільності  $H_2S_{(aq)}$  і  $HS^-$ . Для  $(S)=10^{-6}$  (рис. 1.11 б) кисень адсорбується одночасно з сіркою в області стабільності  $HS^-$ , при високому рН, проте співвідношення  $\theta_o/\theta_s$  менше одиниці. Для  $(S) = 10^{-4}$  та  $(Ni) = 10^{-6}$  область стійкості адсорбованої сірки значно більша ніж сульфиду  $Ni_3S_2$ , перекриваючи домени області стійкості  $Ni$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $NiO$  та  $Ni(OH)_3^-$ . [34]

Таким чином, дослідження діаграм E-pH для даної системи дає можливість передбачити область стійкості моношару сірки, що адсорбована на поверхні нікелю та спрогнозувати згубний вплив сірки на корозійну стійкість нікелю в областях де сульфіди знаходяться в нестабільному стані.

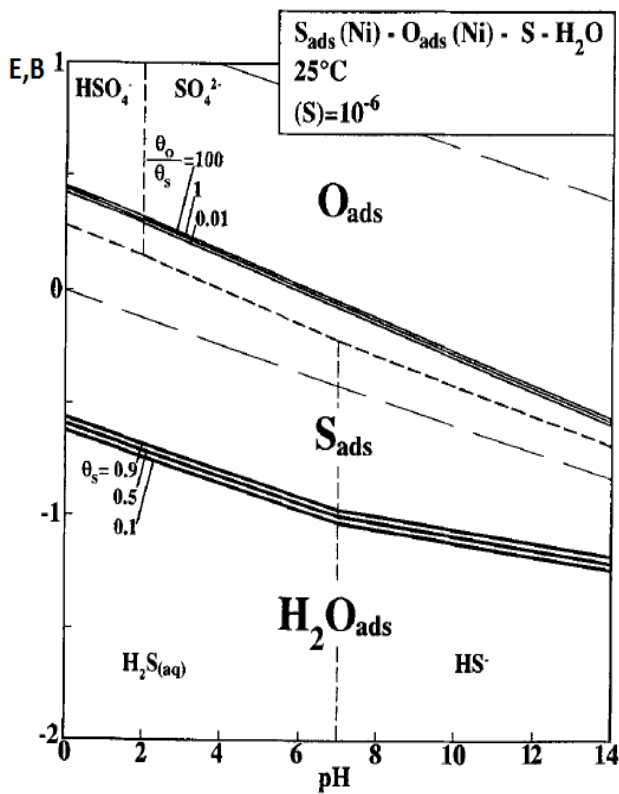


а

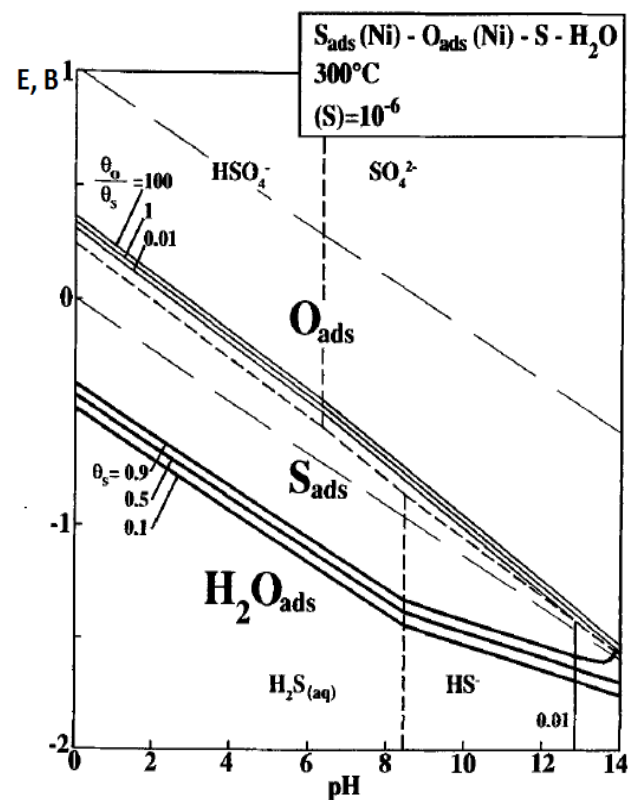


б

Рисунок 1.10 – Діаграми рівноваги Е-рН для системи  $S_{\text{адс}}, (\text{Ni})\text{-}O_{\text{адс}}(\text{Ni})\text{-}S\text{-Ni}\text{-}H_2O$  при 25 і 300 °С. Активність S та Ni складає  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  відповідно [34]



а



б

Рисунок 1.11 – Діаграми рівноваги Е-рН для системи  $S_{\text{адс}}, (\text{Ni})\text{-}O_{\text{адс}}(\text{Ni})\text{-}S\text{-Ni}\text{-}H_2O$  при 25 і 300 °С. Активність S  $10^{-6}$ . [34]

#### 1.4.4 Вплив рН та розчиненого кисню на механізми корозійних процесів

Основними окисниками, що впливають на корозію сталі X80, вважають  $O_2$ ,  $H^+$  та оксиди Fe ( $FeOOH$ ) та ін. Дослідження показали, що вода та кисень є ключовими факторами катодної та анодної реакцій корозії на поверхні металу, а висока концентрація кисню викликає корозію лише тоді, коли в ґрунті присутня волога. Корозія сталі в нейтральному/лужному ґрунті належить до аеробної корозії, і механізм корозії тісно пов'язаний із вмістом кисню. В солоно-лужному ґрунтовому середовищі, реакція активації кисню контролює процес корозії сталі трубопроводів.

У роботі [35] автори виявили, що потенціал корозії ( $E_{\text{corr}}$ ) сталі X80 демонстрував тенденцію до зниження, а густина корозійного струму ( $i_{\text{corr}}$ ) зменшувалась із зменшенням вмісту розчиненого кисню при тому ж значенні рН. Це вказує на участь кисню в електродному процесі як деполяризатора. Крім того, густина струму корозії збільшувалася із зменшенням рН розчину при тому самому вмісті розчиненого кисню, що показує, що катодний процес був пов'язаний не тільки зі зменшенням кисню, але також включав зменшення іонів водню. Однак вплив відновлення іонів водню на катодний процес був відносно невеликим.

Вирішальну роль у корозії сталі X80 в системі з низьким рН (рН=3,0) відіграє електрохімічна реакція, але корозійна поведінка сталі X80 змінюється в залежності від вмісту розчиненого кисню. У безкисневому середовищі сталь X80 в основному зазнавала пітингової корозії, а на поверхні електродів майже не було продуктів корозії. Зі збільшенням вмісту розчиненого кисню корозія сталі X80 посилювалася і на поверхні поступово переважала рівномірна корозія. Також, висока концентрація кисню сприяла утворенню пухкого шару продуктів корозії.

У випадку, коли рН = 4,0–4,5 механізм корозії сталі змінювався в залежності від вмісту розчиненого кисню. При високому рівні розчиненого кисню (більше ніж 1,90 ppm) контроль процесу належав електрохімічній активації. При зменшенні концентрації розчиненого кисню до 0,85 ppm корозія сталі обмежувалась дифузійним контролем. При концентрації 0,25 ppm корозія сталі була під електрохімічним контролем. Оскільки відновлення  $O_2$  в цій системі було

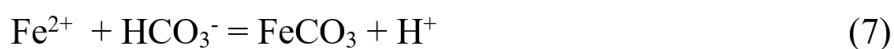
незначним, катодна реакція була пов'язана лише зі зменшенням вмісту  $\text{H}^+$  на поверхні електрода. Зазвичай вважають, що лімітуючою стадією корозії сталі з водневою деполяризацією в кислому розчині може бути електрохімічна десорбція адсорбованого водню. Тобто швидкість корозії сталі X80 в безкисневому розчині з  $\text{pH} = 4,5$  залежить від швидкості реакції Гейровського (4). У системі з  $\text{pH} = 5,5$  корозія сталі відбувалась переважно з кисневою деполяризацією.



В результаті вищевказаних міркувань автори запропонували механізм корозії сталі в даних умовах. В умовах низького  $\text{pH}$  ( $\text{pH} 3,0 - 3,5$ ) та безкисневого середовища (вміст кисню  $0,25 \text{ ppm}$ ) процес корозії сталі X80 контролювався за допомогою реакції відновлення водню; анодна та катодна реакції показані у рівняннях (5) та (6) відповідно.



У цій системі на поверхні електрода були області з низьким потенціалом (такі як включення та ями) схильні до розвитку місць зародження ям, що призводить до формування великої кількості корозійних отворів. Крім того, в цій системі можна ігнорувати деполяризацію кисню через відсутність кисню, а  $\text{Fe}^{2+}$ , утворений внаслідок анодної реакції може більше реагувати з  $\text{HCO}_3^-$  у розчині, щоб утворити трохи  $\text{FeCO}_3$  за рівнянням (7).



Коли вміст розчиненого кисню у розчині з низьким  $\text{pH}$  перевищував  $0,90 \text{ ppm}$ , корозія сталі відбувалась переважно з відновленням кисню, але частка реакції виділення водню зростала зі зменшенням  $\text{pH}$ . Зі збільшенням вмісту кисню, реакція відновлення кисню була прискорена, а корозія сталі X80 посилена. Однак висока концентрація кисню не тільки прискорила корозійну реакцію, але й сприяла утворенню продуктів корозії. Продукти корозії, такі як  $\text{FeOOH}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , утворювались на поверхні зразка в результаті серії реакцій (9) – (12), але шар продуктів корозії був пухким і мав деякі дефекти через сильну реакцію виділення водню.



Загалом автори стверджують що, збільшення вмісту кисню в системі з незмінним рН пришвидшує катодний процес корозії, одночасно сприяючи утворенню продуктів корозії. У розчині з однаковим вмістом розчиненого кисню, частка реакції виділення водню зростала, а корозія посилювалась із зменшенням рН.

В безкисневих умовах (вміст кисню  $\sim 0,25$  ppm) та низького рН (3,0  $\sim$  3,5) реакція виділення водню майже завжди була єдиним катодним процесом, і відбувалось утворення невеликих та щільних ям на поверхні сталі X80. Зі збільшенням значення рН кількість ям зменшувалась, але розмір ям збільшувався. Коли рН підвищився до 5,5, відбулася реакція відновлення кисню, але процес дифузії кисню був етапом контролю корозії [35].

### **Висновок до літературного огляду**

На основі аналізу літературних джерел встановлено, що механізм впливу сірки на корозійні процеси нікелю та металів підгрупи заліза є дискусійним. Більшість авторів досліджень розглядають корозійні процеси в протоновмісних (кислих) середовищах. Включення сірки у структуру нікелевих покриттів при електроосажденні відбувається внаслідок розкладу та включень органічних блискоутворювачів. Таким чином, метою даних досліджень є встановлення механізму корозійних руйнувань блискучих нікелевих покриттів в агресивних умовах експлуатації за участю парів та концентрованої оцтової кислоти. Крім цього важливим також є підбір блискоутворювачів з метою електроосаждення високорозійностійких нікелевих покриттів із застосуванням комбінації та електроосаждення багат шарових покриттів.

## 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Підготовка зразків

У якості робочого електроду (катоду) використовували зразки з нержавіючої сталі. Катоди вирізали у вигляді прямокутних пластин з площею робочої поверхні 6 см<sup>2</sup>. Формування електролітичних блискучих нікелевих покриттів проводили у пластиковій комірці з об'ємом 1 дм<sup>3</sup>. Катоди розміщали між двома плоскопаралельними анодами, виготовлених із нікелю. Густина катодного струму становила 2 А/дм<sup>2</sup>, а осадження проводили при температурі 50–60 °С. Товщина одержуваного покриття (нікелевої фольги) коливалась в інтервалі 50 – 100 мкм.

Підготовка сталевих зразків складалася з наступних стадій: хімічного знежирення в стандартному розчині; гарячої промивки, холодної промивки, хімічного травлення в кислотному розчині (20% розчин НСІ, 10 хв), далі зразки занурювали у ванну для формування блискучих нікелевих покриттів.

Для дослідження корозійної стійкості блискучих нікелевих покриттів електроосадження нікелевого покриття здійснювали з електроліту такого складу (г/дм<sup>3</sup>): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 250; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 60; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40; Сахарин 5; Nitech Netzmittell 3 мл/ дм<sup>3</sup>; TS-C 4мл/дм<sup>3</sup>; TRSL 0,1-0,6 мл/ дм<sup>3</sup>; рН 3,8 – 4,5; 50–60 °С.

Всі розчини готували з реактивів марок «х.ч.» або «ч.д.а» на дистильованій воді. Дистильовану воду також використовували для промивання зразків. Як джерело постійного струму використовувався потенціостат ПІ-50-1-1 для нестационарного електролізу.

### 2.2 Приготування електроліту

Для приготування сірчаноокислого електроліту блискучого нікелювання компоненти електроліту розчиняють в окремих посудинах у гарячій воді. Після відстоювання розчини фільтрують та заливають у робочу ванну. Перемішують розчин. Перевіряють рН і за необхідності корегують: 3%-им розчином гідроксиду натрію або 5%-им розчином сульфатної кислоти. Після чого електроліт доводять водою до необхідного об'єму.

Оскільки електроліти нікелювання досить чутливі до вмісту домішок як органічного, так і неорганічного характеру, то за наявності домішок в електроліті, перед початком роботи проводять проробку електроліту.

### **2.3 Визначення вмісту компонентів покриття**

Вимірювання масової частки хімічних елементів у зразках проводили методом ЕДРФА – неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу без використання еталонів. Використовувався мультиелементний прецизійний експрес-аналізатор «EXPERT 3L»; SEM-дослідження поверхні зразків виконували використовуючи растровий електронний мікроскоп РЭМ-106И із вбудованим аналізатором, що давав можливість визначити кількісний склад поверхневих шарів зразків (EDX методом). Перед виконанням SEM-досліджень з поверхні зразків обережно змивали дистильованою водою продукти «зеленої» корозії нікелю. Тонкі плівкоподібні нерозчинні продукти корозії, які необхідні для досліджень, відфільтровували на фільтрі Шота з п'ятикратним промиванням дистильованою водою та подальшим висушуванням. Після цього їх обережно переносили на спеціальний вуглецевий скотч марки TED PELLA®.

### **2.4 Проведення корозійних випробувань**

Для проведення корозійних випробувань та поляризаційних вимірювань використовували: концентровану оцтову кислоту; розчин хлориду натрію 50 г/л; розчин 6 мл/л (0,1 мМ) оцтової кислоти рН 3; стандартний ацетатний 4 буфер рН 3. усі розчини готували з реактивів марок «х.ч.» або «ч.д.а» на дистильованій воді. Поляризаційні вимірювання виконували у стандартній триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПИ-50-1-1 (рис.2.2). Швидкість сканування при отриманні анодних поляризаційних кривих складала 2 мВ/с. Вимірювання потенціалів вільної корозії у парах оцтової кислоти здійснювали з використанням двоелектродної схеми (рис.2.1), що складалась з робочого нікелевого електрода та насиченого хлорсрібного електрода порівняння. Досліджуваний нікелевий електрод (робоча поверхня  $S=0,5 \text{ см}^2$ ), запресований у тефлоновий корпус з ізолюваним струмопідводом розміщували в ексикаторі місткістю  $5 \text{ дм}^3$  на

відстані 9 см від дзеркала концентрованої оцтової кислоти, об'єм якої в ексикаторі становив  $0,1 \text{ дм}^3$ . Робочу частину електрода розміщували у вертикальній площині, до якої максимально близько підводили капіляр Лугіна, який через отвір у кришці ексикатора сполучався з електродом порівняння. Корозійні випробування електроосадженої нікелевої фольги проводили, виконуючи експонування зразків у парах оцтової кислоти у тому ж ексикаторі з такими ж параметрами розміщення зразків, що і при вимірюванні потенціалів. Площа однієї сторони зразка нікелевої фольги становила  $4 \times 15 \text{ мм}^2$ . Температура досліджень  $18 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Реєстрацію значень струму та потенціалу здійснювали за допомогою USB-осцилографа Nantek DSO 6022be. Потенціали визначали відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння та одержані дані перераховували у водневу шкалу. Капіляр Лугіна заповнювали розчином хлориду натрію  $50 \text{ г/дм}^3$ , або стандартним ацетатним буфером з  $\text{pH}=3$ .

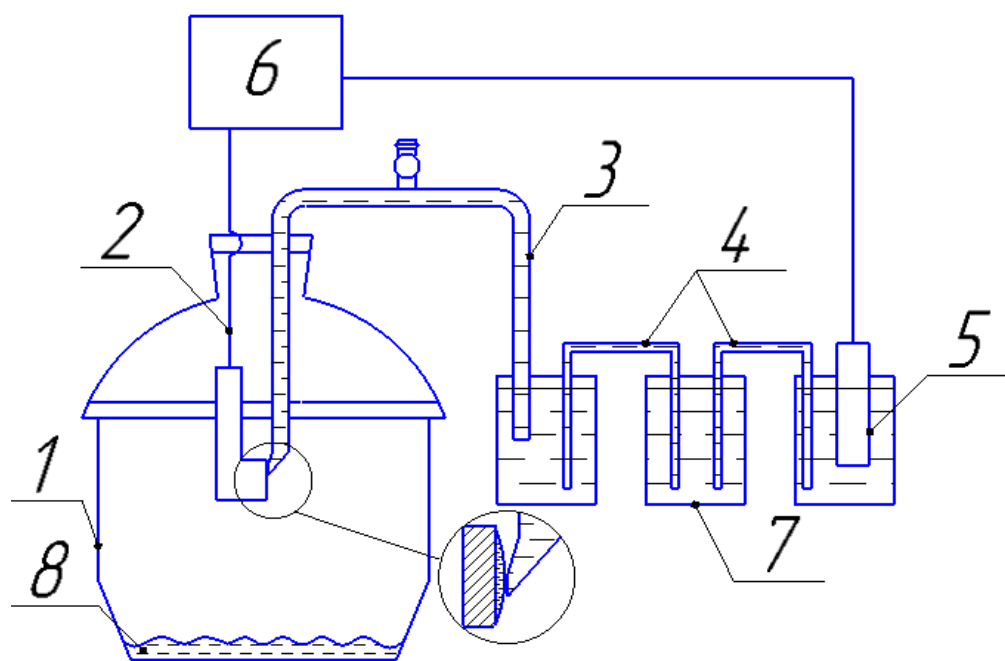


Рисунок 2.1 – Схема установки для проведення корозійних випробувань:

1 – ексикатор; 2 – електрод з нікелевою фольгою; 3 – капіляр Лугіна; 4 – іонпровідні мости; 5 – хлор срібний електрод порівняння; 6 - потенціостат ПИ-50-1-1; 7 – проміжний стакан; 8 – оцтова кислота.

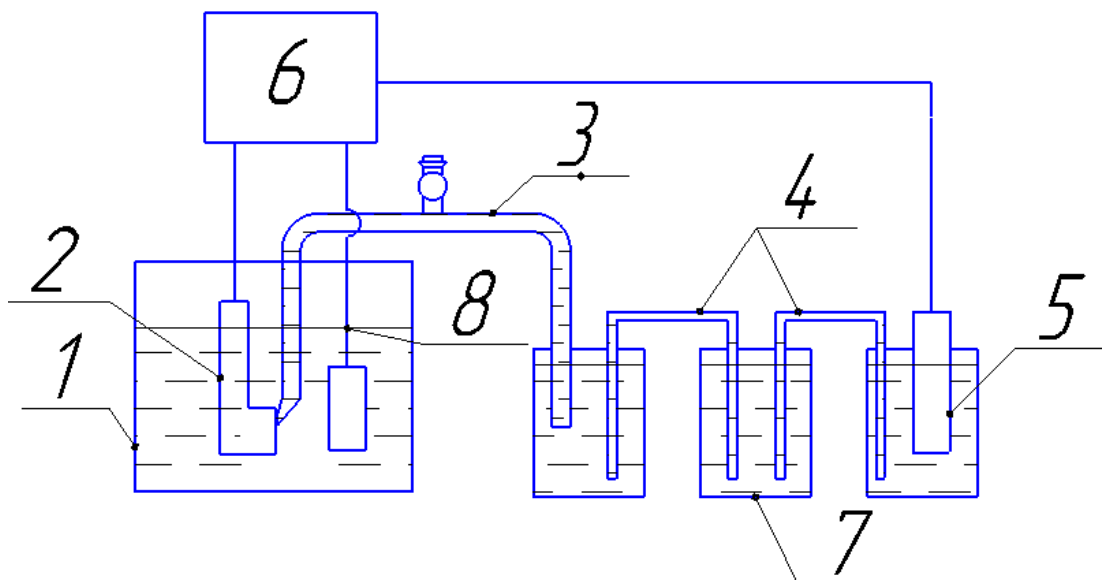


Рисунок 2.2 – Схема установки для зняття поляризаційних кривих:

1 – комірка; 2 – робочий електрод з нікелевою фольгою; 3 – капіляр Лугіна; 4 – іонпровідні мости; 5 – хлор срібний електрод порівняння; 6 – потенціостат ПИ-50-1-1; 7 – проміжний стакан; 8 – допоміжний електрод.

## 2.5 Дослідження швидкості корозії

### а) Корозійні випробування в оцтовій кислоті

Визначення швидкості корозії проводили масометричним методом. Дослідженню підлягали зразки з нікелевої фольги товщиною 50 мкм (площа  $4\text{см}^2$ ). Зразки електролітично осаджували з електроліту типу Уотса: з додаванням 6 г/л сахарину (блискучі покриття); без додавання сахарину (матові покриття). Перед проведенням досліджень нікелеві зразки попередньо зважували на аналітичних вагах. Дослідження проводили, шляхом занурення зразків у стакани місткістю  $50\text{ см}^3$ , що містили концентровану оцтову кислоту. Стакани з досліджуваними зразками, під час проведення вимірювань розміщували в ексікатор. Потенціали зразків вимірювали з використанням стандартної двоелектродної схеми на потенціосаті ПИ-51.1 (рис.2.1). Після досліджень зразки зважували на аналітичних вагах та проводили аналіз одержаних результатів (табл.3.1).

### б) Корозійні випробування в парах оцтової кислоти

Для дослідження впливу на корозійний процес наявності кисню в системі, проводили експеримент в установці (рис. 2.3). Визначення швидкості корозії проводили масометричним методом. Дослідженню підлягали зразки з нікелевої фольги товщиною 50 мкм (площа  $4\text{см}^2$ ). Перед проведенням досліджень нікелеві зразки попередньо зважували на аналітичних вагах. Експеримент проводили в установці таким чином: на дні ексикатора 3 встановлювали прямокутник з пінопласту, на поверхні якого розміщували досліджувані зразки з нікелевої фольги 4; ексикатор містив оцтову кислоту 5; до ексикатору 3 через кришку підключали балон з аргоном 6 за допомогою резинового шлангу 1; додатково вводили трубку 2 для відводу кисню з системи, один кінець трубки вводили у кришку ексикатору, а другу частину спрямовували до стакану з водою 7 (рис.2.3). Після досліджень зразки зважували на аналітичних вагах та проводили аналіз одержаних результатів. Одержані дані наведені у вигляді графічної залежності на рис.3.9.

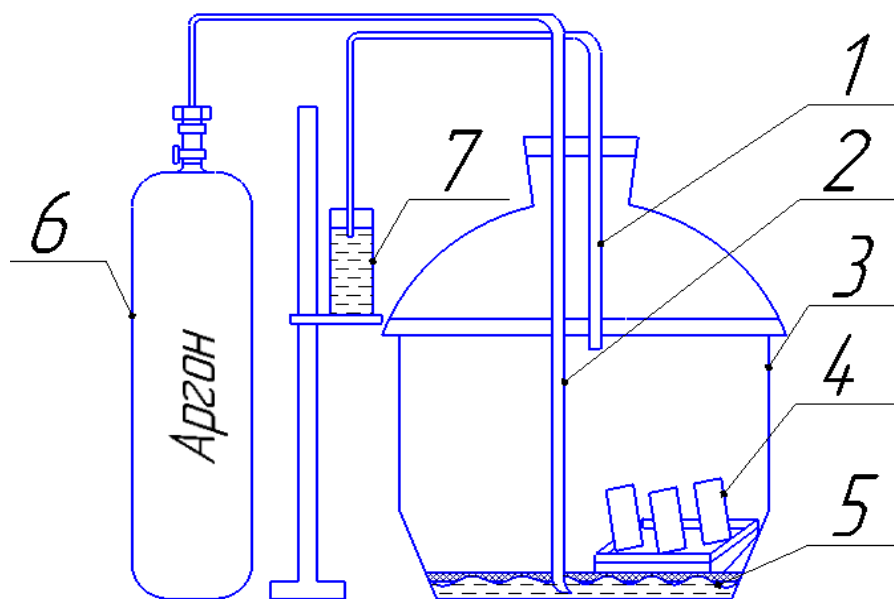


Рисунок 2.3 – Схема установки для проведення корозійних випробувань з впливом кисню:

1,2 – гумові з'єднувальні трубки; 3 – ексикатор; 4 – досліджувані зразки нікелевої фольги; 5 – оцтова кислота; 6 – балон з аргоном; 7 – стакан з водою.

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Результати поляризаційних вимірювань

Початковим етапом досліджень було отримання анодних поляризаційних кривих в концентрованій оцтовій кислоті та її 14 М розчині.

Перед зняттям анодних поляризаційних кривих зразки нікелевого покриття витримували до стабілізації значень потенціалів протягом 3 хв (рис.3.1 пунктирні лінії). При накладанні встановленого потенціалу (E) на робочий електрод виникав анодний струм, який відповідав струму на поляризаційній кривій.

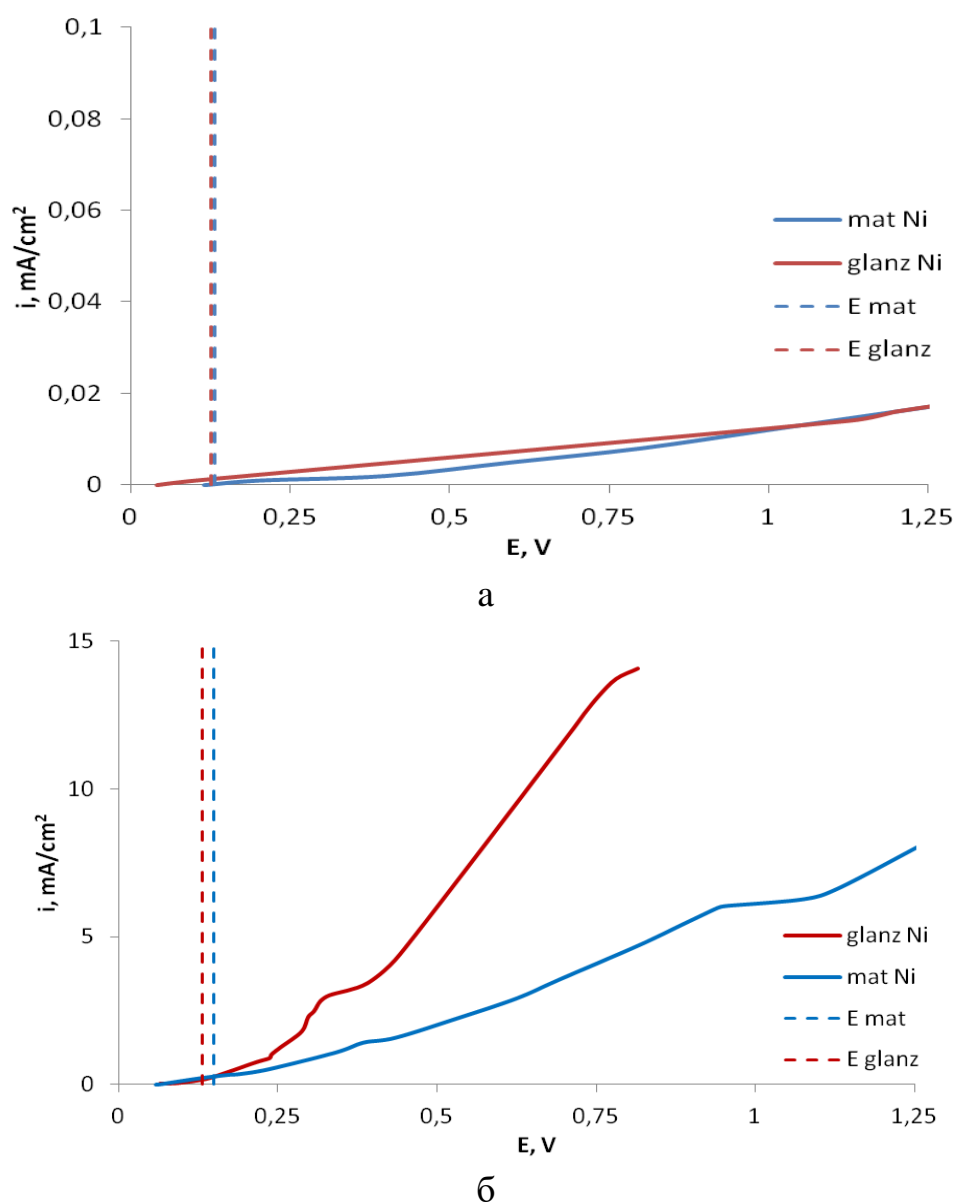


Рисунок 3.1 – Анодні поляризаційні криві отримані на осадах блискучого (glanz Ni) та матового нікелю (mat Ni) в розчинах оцтової кислоти, М: а – концентрована (17,5); б – 14.

Результати дослідження анодних поляризаційних кривих були наступними. Значення потенціалу, при якому струм дорівнював нулю ( $E_{(i=0)}$ ) було більш від'ємним ніж встановлене значення стаціонарного потенціалу  $E$  (рис.3.1). Це спостерігалось як для матових, так і для блискучих нікелевих осадів. Його можна пояснити наявністю на поверхні нікелевих осадів пасивної плівки, яка складається з оксидних та гідроксидних компонентів. При накладанні стаціонарного потенціалу ( $E$ ), його значення відповідало потенціалу металу, що вкритий пасивною плівкою. Ця величина була більш позитивною ніж стаціонарний потенціал чистого нікелю  $E_{(i=0)}$ , що свідчить про анодне розчинення металу та видалення шару пасивної плівки з його поверхні.

При порівнянні кривих, було помічено, що у 14 М розчині та в концентрованій оцтовій кислоті наявний омичний характер поляризаційних залежностей, що може бути пов'язано з дуже малою електропровідністю відповідних середовищ. Однак з рис.3.2 а видно, що в 14 М оцтовій кислоті швидкість анодного розчинення блискучих нікелевих покриттів більша ніж матових.

Катодні поляризаційні криві (рис.3.2) в концентрованій оцтовій кислоті та 14 М розчині також мали омичний характер. Значення стаціонарних потенціалів нікелевих осадів свідчить про можливість перебігу корозійних процесів з кисневою деполіаризацією.

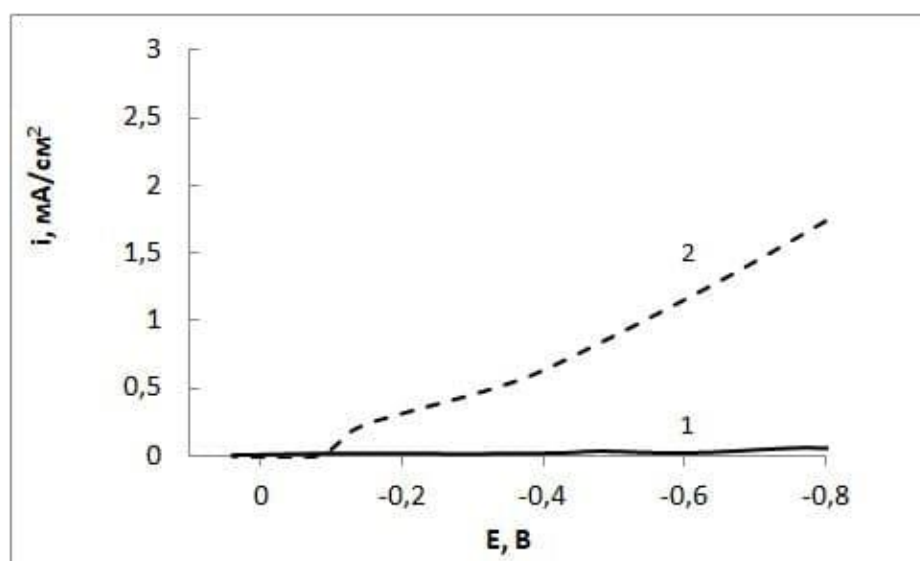


Рисунок 3.2 – Катодні поляризаційні криві отримані на блискучих нікелевих покриттях в розчинах оцтової кислоти, М: 1 – концентрована (17,5); 2 – 14.

Надалі з метою пояснення механізму корозійних процесів були зняті катодні поляризаційні криві в розбавленому 0,1 М розчині оцтової кислоти та розчині 50 г/л хлориду натрію, які наведені на рис.3.3.

Катодні поляризаційні вимірювання у розчинах хлориду натрію та оцтової кислоти свідчать про наступне. Граничний струм відновлення кисню у розчині хлориду натрію NaCl на нікелевих зразках з вмістом сірки 0,049 мас.% втричі вищий ніж у розчині оцтової кислоти CH<sub>3</sub>COOH, це може бути зумовлено тим, що хлориди сприяють розпушенню пасивної плівки на поверхні нікелю та роблять її більш проникною для кисню O<sub>2</sub>. При цьому в системі зникають дифузійні обмеження і пришвидшується процес відновлення кисню. Такі твердження узгоджуються і з літературними даними.

Менша величина граничного струму відновлення кисню у розчині оцтової кислоти зумовлена наявністю більш щільної пасивної плівки на покритті, яка формується внаслідок адсорбції CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> та сприяє утворенню на поверхні адсорбованих комплексних іонів.

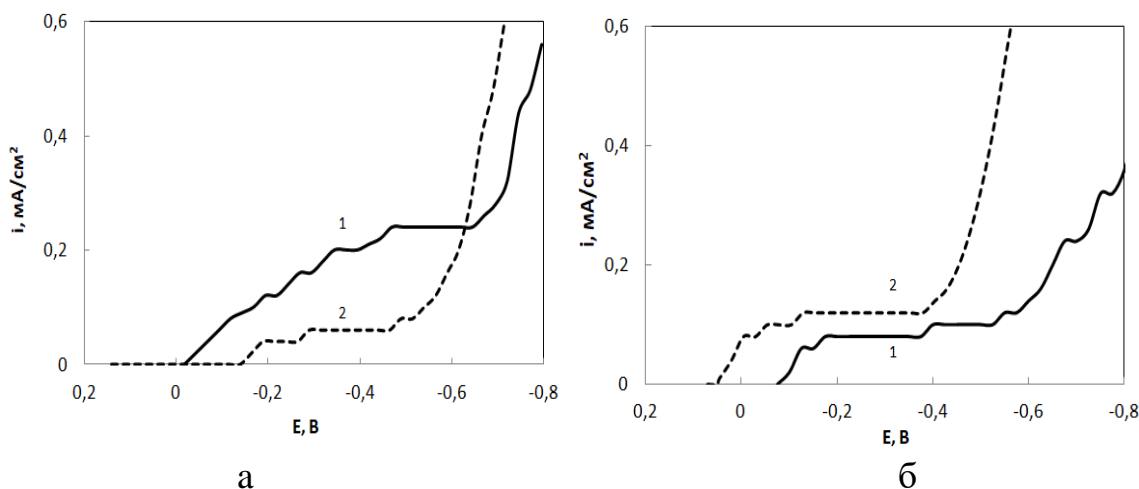


Рисунок 3.3 – Катодні поляризаційні криві на зразках з вмістом сірки 0,049 мас.% (а) та 0,25 мас.% (б): 1 – 50 г/дм<sup>3</sup> NaCl; 2 – 0,1 М оцтова кислота.

Для осадів нікелю із підвищеним вмістом сірки (рис. 3.3 б криві 1,2), спостерігається кардинально інша картина; у розчині оцтової кислоти граничний струм відновлення кисню на 1/3 більший ніж у розчині хлориду натрію NaCl. Крім цього, із катодних поляризаційних кривих у розчині оцтової кислоти для обох покриттів нікелю (рис. 3.3 а, б криві 2) видно, що на зразку покриття з під-

вищеним вмістом сірки (0,25 мас.%) значення граничних струмів відновлення кисню майже в двічі більше ніж для осадів з незначним вмістом сірки (0,049 мас.%). Це може свідчити про те, що наявність сірки у блискучих нікелевих покриттях може заважати адсорбції оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на поверхні металу, внаслідок чого, відбувається зменшення щільності поверхневої пасивної плівки та збільшується її проникність по відношенню до молекулярного кисню. За рахунок цього і може пришвидшуватися процес корозійного руйнування блискучого нікелю з підвищеним вмістом сірки із кисневою деполяризацією.

### **3.2 Дослідження поверхні зразків при експонуванні в парах оцтової кислоти**

Виходячи з аналізу літературних даних та результатів поляризаційних вимірювань, було встановлено наступне. Пасивна плівка, яка утворюється на нікелевих осадах може мати прогалини або меншу товщину у місцях включення сірки (у вигляді сульфїду), що полегшує проникнення кисню. Проведені дослідження показали, що на поверхні металу з'являються області з підвищеною концентрацією сірки (це можуть бути сульфїди певного складу), які проявляють підвищену каталітичну активність по відношенню до процесів відновлення кисню. А це, в свою чергу, може сприяти утворенню гетерогенної системи, внаслідок чого будуть виникати локальні короткозамкнені гальванічні елементи.

Для підтвердження висунутих вище припущень, були проведені нові експерименти, які були спрямовані на дослідження поверхні зразків та вимірювання потенціалів нікелевих покриттів, які експонували протягом різного часу у парах концентрованої оцтової кислоти (рис. 3.4 – 3.8).

Вимірювання потенціалів нікелевих покриттів проведені у парах оцтової кислоти впродовж 6 годин показали, що у процесі експонування потенціал нікелю циклічно стрибкоподібно змінюється (осцилює), що може бути пов'язано із періодичним стіканням з поверхні нікелю накоплених рідких продуктів корозії та оновленням поверхні. При цьому, для нікелю із вмістом сірки 0,049 мас.% потенціал варіюється у межах +0,04...+0,06 В (НВЕ), для нікелю з підвищеним вмістом сірки 0,25 мас.% - відповідно -0,02...-0,01 В. Оскільки рН рідких

продуктів корозії насичених оцтовою кислотою варіюється в межах 2,5...3, то потенціал водневого електрода становить -0,148...-0,177 В (НВЕ). Це підтвердило те, що у парах оцтової кислоти, як і у водних розчинах [36, 37] процес корозії обох типів покриттів нікелю може відбуватись лише з кисневою деполяризацією. При експонуванні нікелю із вмістом сірки 0,049 мас.% у парах оцтової кислоти, поверхня нікелю вкривається в певній кількості зеленими кристалічними продуктами корозії лише після 18 – 24 год експонування. Поверхня нікелю під продуктами корозії лишається світлою та напівблискучою. Результати мікроскопічних досліджень показали, що основна частина поверхні досліджуваного зразка (близько 85 – 90 %) є гладкою і має мікроструктуру, що представлена на рис. 3.4.

Більш детально були досліджені зразки нікелевих покриттів із підвищеним вмістом сірки (0,25 мас.%), які отримували із електроліту нікелювання, що містив 6 г/л сахарину.

Через 8 годин експонування зразків, кількість зелених продуктів корозії зростає, а поверхня покриття-основи стає сірою. Через 24 години проведення експерименту поверхня нікелевого покриття вкривається суцільною чорною плівкою з бронзовим відливом та кристалічними продуктами корозії зеленого кольору. Для встановлення як видозмінилась структура поверхні нікелевих покриттів були проведені мікроскопічні дослідження, результати яких наведені на рис. 3.5-3.6. Перед дослідженням поверхні продукти корозії зеленого кольору обережно змивали дистильованою водою та просушували.

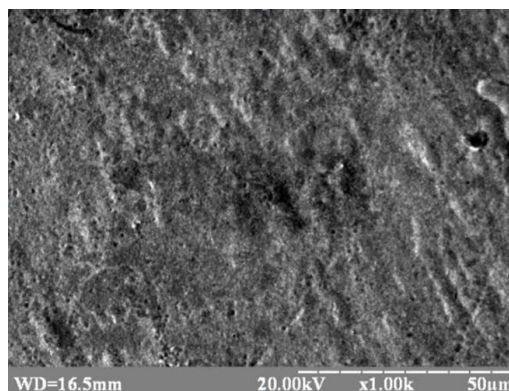
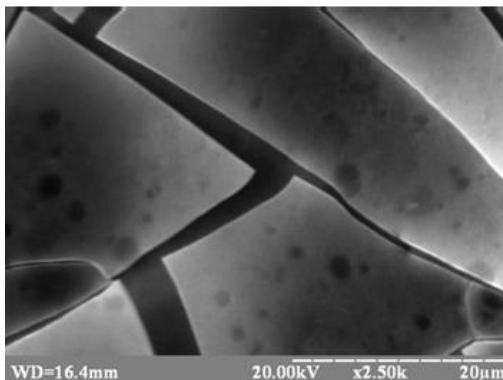


Рисунок 3.4 – SEM-зображення фрагменту поверхні нікелевого осаду із вмістом сірки 0,049 мас.% експонованого у парах оцтової кислоти протягом 18 год.





В

Тривалість експонування, год: а,б – 16; в – 24.

Рисунок 3.6 – SEM-зображення фрагментів поверхні зразків нікелевих осадів з вмістом сірки 0,25 мас.% після експонування у парах оцтової кислоти.

Отже на основі даних EDX-аналізу кількісного складу поверхні, було виявлено зростання поверхневого вмісту сірки на нікелевій фользі в процесі експонування зразків у парах оцтової кислоти (рис. 3.7).

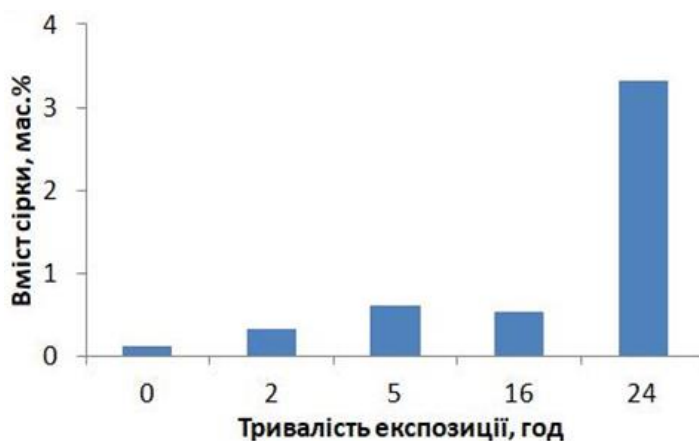


Рисунок 3.7 – Гістограма залежності поверхневого вмісту сірки від тривалості експонування нікелевої фольги в парах оцтової кислоти.

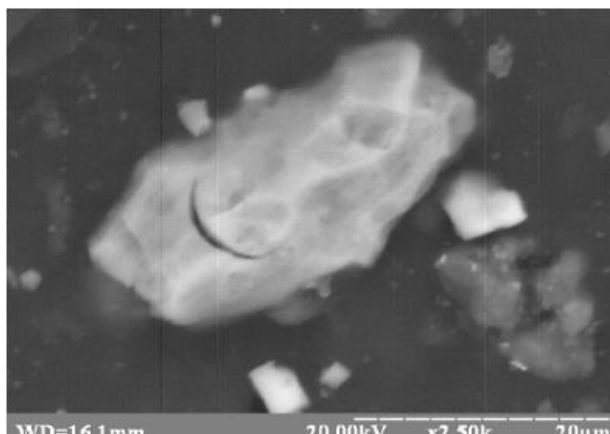


Рисунок 3.8 – SEM-зображення відділених фрагментів чорної плівки з рис.3.6 в.

Результати EDX-аналізу складу фрагментів чорної плівки (рис. 3.8) показав, що вміст сірки в плівці складає 13 мас.% або 22 ат.%, що є близьким до стехіометричної сполуки  $Ni_3S_2$ , для якої вміст сірки складає 26,6 ат.%. Це узгоджується із даними [29 – 33] і може підтверджувати припущення про формування сульфідних сполук на поверхні гальванічних нікелевих покриттів, із підвищеним вмістом сірки.

### **3.3 Визначення швидкості корозії нікелевих зразків в концентрованій оцтовій кислоті та її парах**

Під час визначення швидкості корозії нікелевих покриттів в оцтовій кислоті масометричним методом та проведення корозійних випробувань, було встановлено, що потенціал блискучої нікелевої фольги складає 0,12 В, а матової 0,155 В (НВЕ). Величини потенціалів свідчать про те, що корозія даних матеріалів у досліджуваному середовищі може відбуватись лише з кисневою деполяризацією. Також після корозійних випробувань було видно, що зразок матової фольги майже не змінив свого зовнішнього вигляду, а оцтова кислота свого забарвлення. Зразок блискучої фольги почорнів у верхній частині, а оцтова кислота набула зеленого забарвлення (рис.3.9).

Результати масометричних вимірювань швидкості корозії (табл.3.1) свідчать про те, що матовий нікель є пасивним в оцтовій кислоті і не кородує. Блискучий нікель із підвищеним вмістом сірки (0,25мас.%) кородує, при чому, чим вищий стовп оцтової кислоти над зразком тим менша швидкість корозії, що пояснюється обмеженнями транспорту кисню до всієї поверхні зразків. Зменшення стовпа рідини полегшує доступ кисню до поверхні зразка, про що також свідчить і розчинення зразків блискучої нікелевої фольги та їх почорніння саме у верхній частині (де був можливим доступ кисню до поверхні зразків).

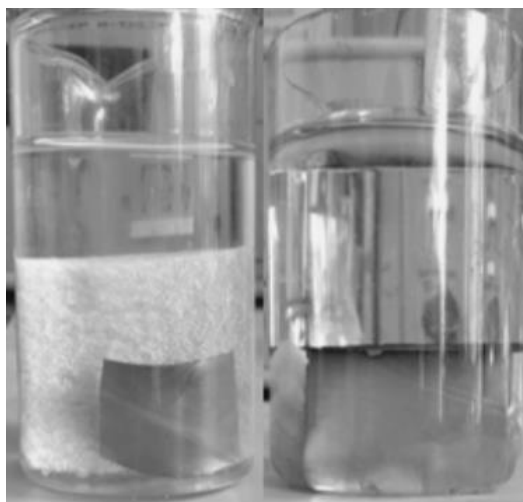


Рисунок 3.9 – Зразки Ni фольги після 24 год експонування в оцтовій кислоті: а – матової; б – блискучої.

Таблиця 3.1 – Значення швидкості корозії нікелевої фольги в концентрованій оцтовій кислоті

Швидкість корозії, мг/см <sup>2</sup> /год		
Матовий нікель*	Блискучий нікель*	Блискучий нікель**
0	$8,75 \cdot 10^{-2}$	$5,75 \cdot 10^{-2}$

висота стовпа оцтової кислоти в склянці над зразками: \* - 1 см; \*\* - 2 см.

При дослідженні швидкості корозії нікелевих покриттів в парах оцтової кислоти та впливу на корозійний процес наявності кисню в системі, було встановлено, що у випадку, коли продування системи аргонном забезпечувало хоча б часткове видалення кисню з ексикатора (рис.2.3) швидкість корозії фольги зменшувалась. Такі дані спостерігались як для матових так і для блискучих зразків нікелевої фольги. Як видно з рис.3.10 при збільшенні швидкості подачі аргону до установки, швидкість корозії нікелевої фольги в парах оцтової кислоти зменшувалась, що пояснюється витісненням із системи кисню. А при швидкості подачі аргону 40мл/хв досягається максимально можливе зменшення концентрації кисню у досліджуваній установці.

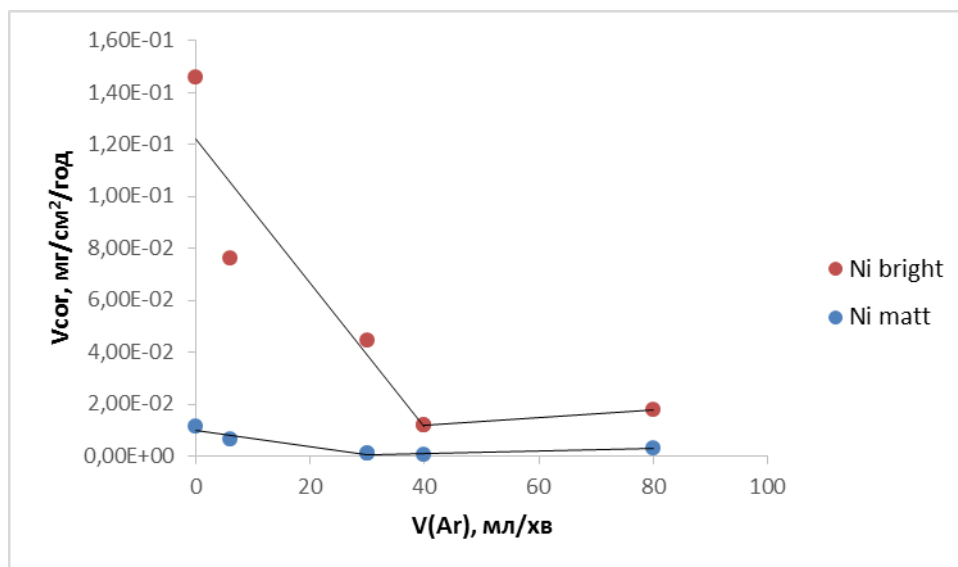


Рисунок 3.10 – Залежність швидкості корозії нікелевої фольги в парах оцтової кислоти за різної швидкості подачі аргону в систему.

Отже, дослідження впливу заміщення кисню на аргон в камері з парами оцтової кислоти ще раз підтверджує висунуте припущення про перебіг корозійних процесів нікелевих осадів переважно з кисневою деполізацією.

### 3.4 Запропонований механізм корозійного руйнування

На основі отриманих експериментальних даних та літературного огляду, можна запропонувати механізм корозійного руйнування блискучих нікелевих покриттів із підвищеним вмістом сірки у парах оцтової кислоти.

у перший момент часу відбувається перетворення щільної оксидної плівки на нікелі на менш щільну ацетатну, полегшується доступ кисню до поверхні металу, при цьому на поверхні нікелю формуються сірковмісні сполуки (сульфіди). Катодними ділянками в яких переважно відбувається відновлення кисню є місця включень сірковмісних сполук (сульфідів). Оскільки включення сірковмісних сполук (сульфідів) є нерегулярними, у прогалинах між близько розташованими, утворюються анодні ділянки. В анодних ділянках відбувається розчинення нікелю. З часом відбувається сегрегація сульфідів на катодних ділянках, паралельно відбувається розростання виразок (анодних ділянок) – це призводить до утворення стільникової структури яку видно на рис. 3.6 а. При цьому поступово зверху стільникової структури формується напівпрозора

тріщинувата плівка (рис. 3.6 б), яка згодом стає непрозорою та потовщується (рис. 3.6 в).

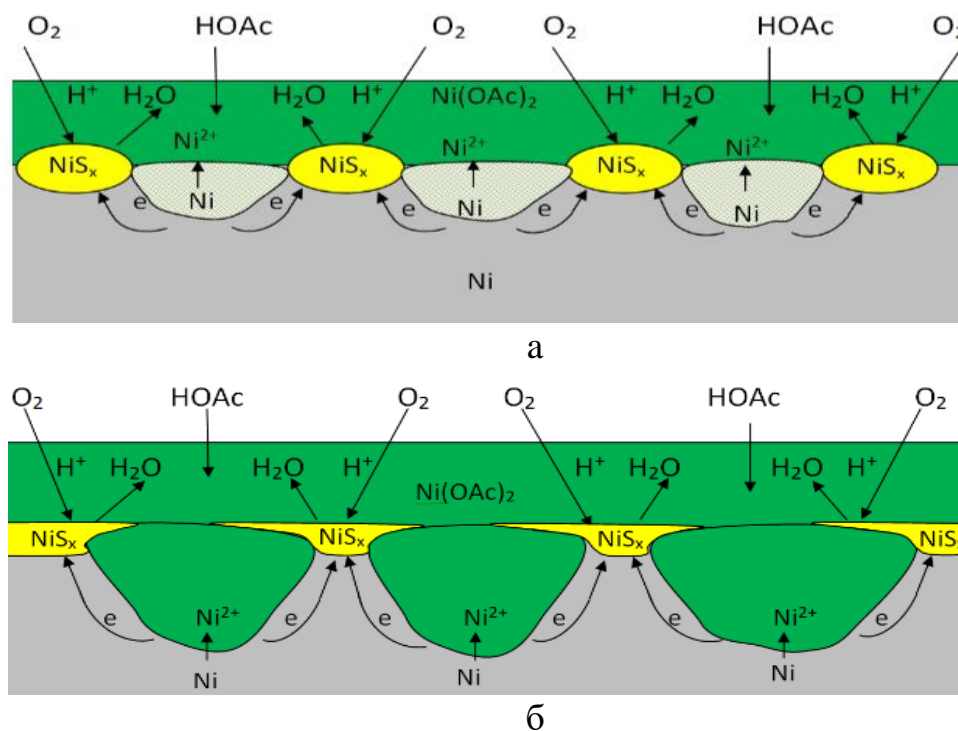


Рисунок 3.11 – Схема утворення та функціонування короткозамкнених гальванічних елементів у процесі корозійного руйнування блискучих нікелевих осадів із вмістом сірки в осаді 0,25 мас.% у парах оцтової кислоти.

### 3.5 Практична реалізація блискучих нікелевих покриттів в парх оцтової кислоти

Для вирішення проблеми корозійного руйнування блискучих нікелевих покриттів в оцтовій кислоті та її парах було розроблено заходи з підвищення корозійної стійкості, які полягають у нанесенні двошарових нікелевих покриттів.

Для перевірки стійкості даних покриттів в парах оцтової кислоти були проведені дослідження. Перед експонуванням та після нього зразки зважували на аналітичних вагах. Досліджувані зразки двошарового нікелевого покриття осаджували у відповідності з технологією зазначеною в табл.3.3. Також використовувались зразки, осаджені з розчинів для нікелювання окремо (по три зразки в кожному електроліті). Площа зразка складала 8см<sup>2</sup>. Товщина одного шару нікелевого покриття – 3мкм. Загальна товщина покриття 6 мкм. Після гальванічного осадження зразки підлягали корозійним випробуванням в парах

оцтової кислоти. На рис. 3.12 – 3.15 видно тенденцію корозійного руйнування покриттів.

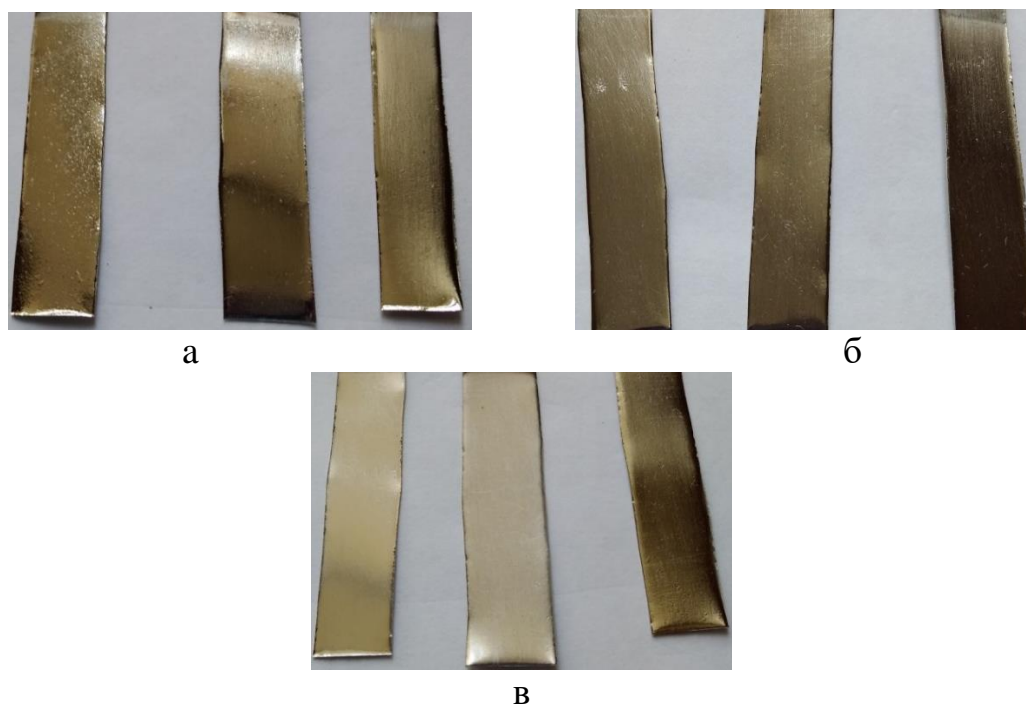


Рисунок 3.12 – Зображення зразків нікелевого покриття до експерименту: а – покриття з розчину, що не містить сахарину; б – покриття з розчину, який містить 6 г/л сахарину; в – бі-нікелеве покриття.

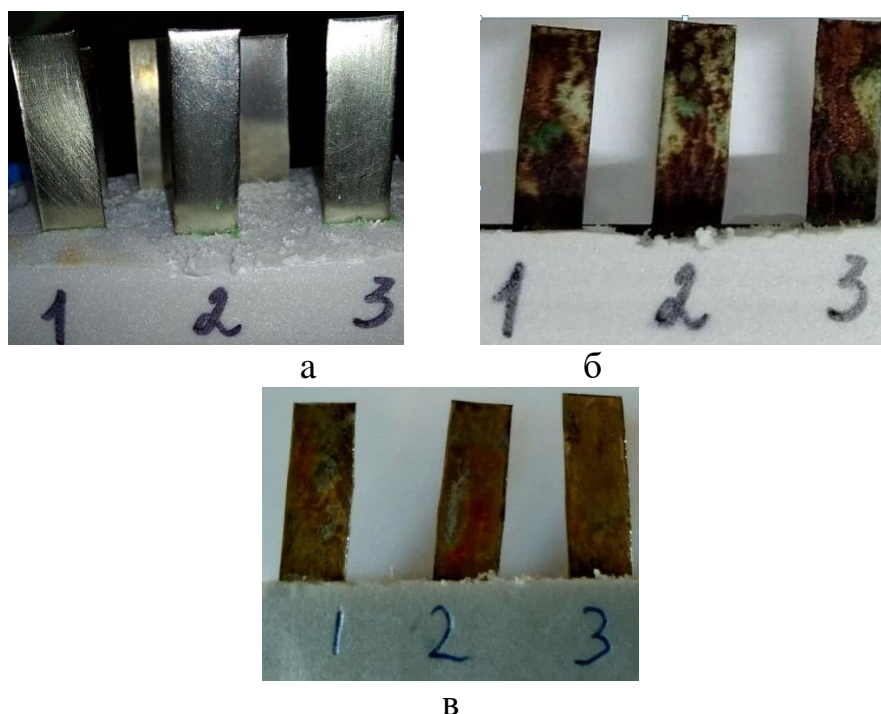


Рисунок 3.13 – Зображення зразків нікелевого покриття, одержаних з розчину з сахарином, після експонування в парах оцтової кислоти: а – після 2 год; б – після 26 год; в – після 26 год, змивши продукти корозії Ni.

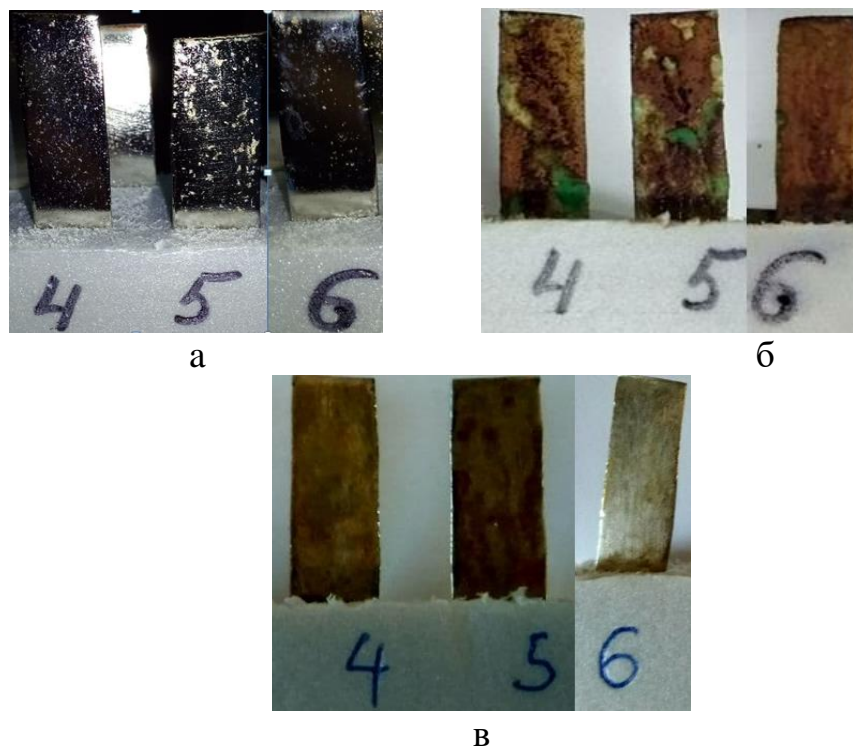


Рисунок 3.14 – Зображення зразків нікелевого покриття, одержаних з розчину без сахарину, після експонування в парах оцтової кислоти:  
 а – після 2 год; б – після 26 год; в – після 26 год, змивши продукти корозії Ni.

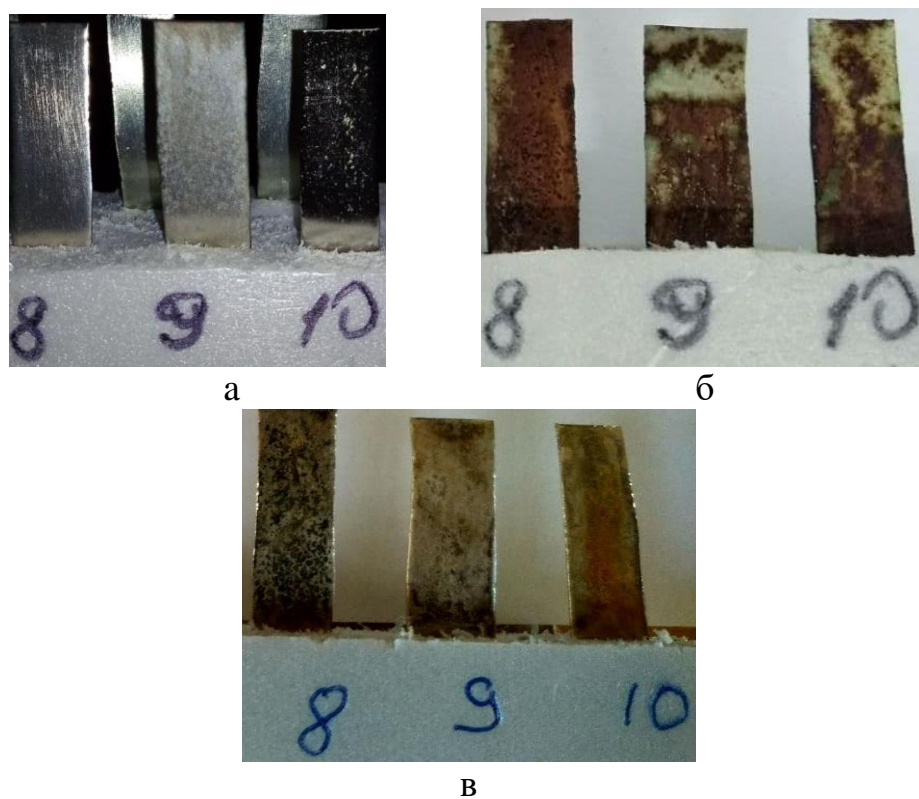


Рисунок 3.15 – Зображення зразків бі-нікелевого покриття, після експонування в парах оцтової кислоти:  
 а – після 2 год; б – після 26 год; в – після 26 год, змивши продукти корозії Ni.

Таблиця 3.2 – Результати масометричних вимірювань швидкості корозії

	№	$m_1$ , г	$m_2$ , г	$m_3$ , г	$\Delta_1$ , мг	$\vartheta_A$ , мг/см <sup>2</sup> /год	$\Delta_2$ , мг	$\vartheta_B$ , мг/см <sup>2</sup> /год
Ni з сахар.	1	0,7555	0,7514	0,72625	4,1	$2,56 \cdot 10^{-1}$	25,15	$1,21 \cdot 10^{-1}$
	2	0,7597	0,7561	0,72705	3,6	$2,25 \cdot 10^{-1}$	29,05	$1,40 \cdot 10^{-1}$
	3	0,7646	0,7611	0,73023	3,5	$2,19 \cdot 10^{-1}$	30,87	$1,48 \cdot 10^{-1}$
Ni без сахар	4	0,7763	0,7763	0,74972	0	0	27,28	$1,31 \cdot 10^{-1}$
	5	0,8295	0,8293	0,80332	0,2	$1,25 \cdot 10^{-2}$	25,98	$1,25 \cdot 10^{-1}$
	6	0,6823	0,6823	0,6555	0	0	27,7	$1,33 \cdot 10^{-1}$
Двошаровий Ni	8	0,7436	0,7435	0,72922	0,1	$6,25 \cdot 10^{-3}$	14,28	$7,51 \cdot 10^{-2}$
	9	0,7892	0,7892	0,77017	0	0	19,03	$9,15 \cdot 10^{-2}$
	10	0,7192	0,7192	0,70058	0	0	18,62	$8,95 \cdot 10^{-2}$

де  $m_1$  – маса зразків з нікелевим покриттям до проведення корозійних випробувань в парах оцтової кислоти, г;

$m_2$  – маса зразків з нікелевим покриттям після 2 год експонування в парах оцтової кислоти, г;

$m_3$  – маса зразків з нікелевим покриттям після 26 год експонування в парах оцтової кислоти, г;

$\vartheta_A$  – швидкість корозії зразків після 2 годин експонування в парах оцтової кислоти, мг/см<sup>2</sup>/год;

$\vartheta_B$  – швидкість корозії зразків після 26 годин експонування в парах оцтової кислоти, мг/см<sup>2</sup>/год.

Після 2 годин експонування зразків в парах оцтової кислоти, явні сліди корозії видно лише на зразках з нікелевим покриттям, які були осаджені із стандартного розчину блискучого нікелювання, що містив 6 г/л сахарину (рис.3.13 а). На даних зразках спостерігались характерні сліди зелених продуктів корозії нікелю. Інші зразки не мали таких крапель на поверхні. При порівнянні швидкості корозії покриттів після 2 годин експонування в парах оцтової кислоти (табл.3.2) видно, що за даний проміжок часу проявили схильність до корозії лише покриття, які були електроосаджені з електроліту, що містив сахарин.

Після 26 годин експонування усі зразки помітно прокородували (рис.3.13 – 3.15 б, в), через покриття проступили продукти корозії сталеві основи, також відбулося корозійне руйнування покриттів. Після вилучення продуктів корозії сталеві основи було помічено, що нікелеві покриття залишились на поверхні сталевих зразків і повністю не прокородували (рис.3.13 – 3.15 в). Порівнюючи дані таблиць 3.2, можна зробити висновок, що основний вклад у швидкість корозії сталевих зразків із нікелевим покриттям вносить саме швидкість корозії сталеві основи. Це може бути пояснено наступним. В перший момент часу відбуваються корозійні руйнування гальванічних нікелевих покриттів. Після часткового розчинення покриття, збільшення пористості та площі поверхні непокритої сталеві основи починає руйнуватись і сама сталеві основа, тобто на сталі відбувається анодна реакція розчинення, а відновлення деполяризаторів (кисню та водню) відбувається на залишках нікелевого покриття.

З результатів масометричних вимірювань швидкості корозії видно, що зразки з бі-нікелевим покриттям мають меншу втрату маси зразка і відповідно найменшу швидкість корозії. Це пояснюється тим, що в порівнянні з одношаровим блискучим покриттям, двошарове покриття є менш пористим, по-друге верхній шар покриття електроосаджений з електроліту, що не містить сахарину, а отже покриття у своєму складі не містить сірки.

Отже, на основі проведених досліджень для зменшення швидкості корозії сталевих деталей та нікелевих покриттів може бути запропонований технологічний процес, що наведений в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Технологічна карта процесу

№	Операція		Склад розчину і концентрація		Режим			Примітка
	Назва	Зміст	Назва хімічна формула	г/дм <sup>3</sup>	Час обробки, хв.	t, °C	i, А/дм <sup>2</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
010	Контроль	Перевірка поверхні 100% деталей			5			Контроль поверхні деталей ГОСТ 9.301-86

Продовження табл.3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
020	Монтаж	Змонтувати деталі на пристосування, мідний провід			5-10			
030	Електрохімічне знежирення	Проводити комбіноване знежирення в лужному розчині	NaOH техн. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> техн. Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> техн.	10-20 20-30 30-50	3	70-90	2-10	Деталі завішувати на штанги без струму
040	Промивання тепле	Промити деталі в гарячій проточній воді	Вода питна		0,25 -0,5	40-45		
050	Промивання холодне	Промити деталі в холодній проточній воді	Вода питна		0,25 -0,5	18-25		
060	Контроль	Перевірка рівномірності змочування поверхні	Вода питна		5			візуально
070	Травлення хімічне	Проводити травлення в розчині кислоти	HCl Інгібітор уротропін	200-250 3-5	20-40	18-25		Не виконувати для деталей з розмірами по 1-3 класам обробки
080	Промивання	Промити деталі у ванні вловлювання	Вода питна		0,25 -0,5	18-25		
090	Промивання	Промити деталі в холодній проточній воді	Вода питна		0,25 -0,5	18-25		
100	Активация хімічна	Активувати в розчині кислоти	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50-100	0,25 -0,5	18-25	Активация хімічна	Активувати в розчині кислоти
110	Промивання	Промити деталі у ванні вловлювання	Вода питна		0,25 -0,5	18-25		

Продовження табл.3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
120	Промивання	Промити деталі в холодній проточній воді	Вода питна		0,25 -0,5	18- 25		
130	Нікелювання електрохімічне (перший шар)	Нікелювання в сірчано-хлоридному електроліті з сахарином	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Сахарин Nitech Netzmittel TS-C TRSL	250 60 40 6 3..4мл/дм <sup>3</sup> 3 мл/дм <sup>3</sup> 0,3 мл/дм <sup>3</sup>	7,5	50- 60	2	
140	Промивання	Промити деталі у ванні вловлювання	Вода питна		0,25 -0,5	18- 25		
150	Промивання	Промити деталі в холодній проточній воді	Вода питна		0,25 -0,5	18- 25		
160	Активация хімічна	Активувати в розчині кислоти	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50-100	0,25 -0,5	18- 25	Активация хімічна	Активувати в розчині кислоти
170	Промивання	Промити деталі у ванні вловлювання	Вода питна		0,25 -0,5	18- 25		
180	Промивання	Промити деталі в холодній проточній воді	Вода питна		0,25 -0,5	18- 25		
190	Нікелювання електрохімічне (другий шар)	Нікелювання в сірчано-хлоридному електроліті без сахарину	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Nitech Netzmittel TS-C TRSL	250 60 40 0,5 мл/дм <sup>3</sup> 1 мл/дм <sup>3</sup> 0,1 мл/дм <sup>3</sup>	7,5	50- 60	2	

Продовження табл.3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
200	Промивання	Промити деталі у ванні вловлювання	Вода питна		0,25-0,5	18-25		
210	Промивання	Промити деталі в холодній проточній воді	Вода питна		0,25-0,5	18-25		
220	Промивання	Промити деталі у ванні вловлювання	Вода питна		0,25-0,5	18-25		
230	Гаряче промивання	Промити деталі в гарячій проточній воді	Вода водопровідна		0,25-0,5	70-80		
240	Сушіння	Сушити деталі гарячим повітрям в сушильній шафі			10-20	100-110		Сушити до повного видалення вологи
250	Демонтаж	Демонтувати деталі з притосування або висипати з сітки			5-10			
260	Контроль	Перевірка поверхні 100 % деталей.			5			Контроль стану поверхні деталей за ГОСТ 9.301-86

## 4 ПЕРЕВІРКА ДОЦІЛЬНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ДВОШАРОВОГО НІКЕЛЕВОГО ПОКРИТТЯ У КОНЦЕНТРОВАНІЙ ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ ТА ЇЇ ПАРАХ

У вищенаведених розділах було визначено недоліки блискучих нікелевих покриттів та механізм їх корозії у концентрованій оцтовій кислоті та її парах. Блискучі нікелеві покриття використовуються у сантехніці як захисно-декоративні покриття. Однак існує проблема корозійного руйнування одношарових блискучих нікелевих покриттів в побутових умовах, які за жорсткістю наближені до тропічного вологого клімату (висока концентрація оцтової кислоти та аміаку в санвузлах, внаслідок розкладу тіосечовини), що зумовлює необхідність нанесення багатошарових гальванічних покриттів.

Для вирішення проблеми корозійного руйнування запропоновано використання двошарового нікелевого покриття, яке складається з першого шару нікелю – напівблискучого (містить сахарин), другого – шар нікелю, який не містить сахарину.

*Метою старту* є розробка технології нанесення двошарового нікелевого покриття на деталі, що експлуатуються в агресивному середовищі з концентрованою оцтовою кислотою та її парах.

### 4.1 Загальна характеристика розробки

**Об'єкт дослідження:** двошарове нікелеве покриття: перший шар містить сахарин, другий без сахарину.

**КВЕД:** 74.10 спеціалізована діяльність із дизайну; 24.54 лиття інших кольорових металів; 24.41 виробництво дорогоцінних металів; **25.61** оброблення металів та нанесення покриття на метали; 72.19 дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук.

**Суб'єкт замовлення:** лабораторія КПП ім. Ігоря Сікорського.

**Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінності:** етап розробки.

**Продукт:** захисно-декоративне двошарове нікелеве покриття.

**Плановий обсяг випуску продукції:** 50 000 дм<sup>2</sup>/рік

**Джерела сировини:** робочі електроди – сталеві катоди заплановано покривати нікелем самостійно на базі лабораторії, у той час як інші складові електрохімічної системи доцільно замовляти у вітчизняного виробника «Хімлаборреактив», електроліти для електрохімічного декорування та обробки закупаємо у «Гальванік-декор». Тому основним завданням бізнес-ідеї є нанесення двошарового нікелевого покриття на поверхні робочого сталевого електроду.

**Персонал:** 3 особи: 2 – електрохіміки, 1 – менеджер.

**Споживач:** 47.52 Роздрібна торгівля залізними виробами, будівельними матеріалами та санітарно-технічними виробами в спеціалізованих магазинах.  
20.14 Виробництво інших основних органічних хімічних речовин.

**Конкурентні переваги:** За показниками «відстань», «оплата» та «консультації» головними конкурентами є Top Metal та Vikmetal. За «показником технологічність виконуваних робіт» конкурентів немає, оскільки дані підприємства наносять нікелеві покриття по мідному підшару (який осаджують з ціаністого електроліту міднення), що ускладнює та збільшує час на очистку стічних вод.

**Ринкова ціна покриття:** Проаналізувавши ринок та цінові пропозиції фірм-конкурентів, було обрано ціну двошарового нікелевого покриття 21грн/дм<sup>2</sup>. Дана ціна включає в себе витрати при впровадженні технології та вартість нанесення захисно-декоративного покриття. При подальшій модифікації можлива зміна ціни продукту.

**Плановий рівень рентабельності при реалізації продукту:**

$$P = 30 \%$$

Тому гранична собівартість становитиме:  $P = \Pi/C = (\Pi - C)/C$ :

$$0,3 = (21 \text{ грн} - C)/C$$

$$C = 16,15 \text{ грн/ дм}^2$$

Таблиця 4.1 – Резюме стартап-проекту

Показник	Характеристика
Сутність ідеї	Нанесення захисно-декоративного двошарового нікелевого покриття на деталі, що експлуатуються у концентрованій оцтовій кислоті та її парах
Наявність аналогів або прототипів ідеї	На ринку присутні підприємства зі схожою продукцією, однак більшість з них не виконують осадження багатшарових нікелевих покриттів. Vikmetal (Україна) – до 200 000 дм <sup>2</sup> /рік Top Metal (Україна) – до 300 000 дм <sup>2</sup> /рік
Основна потреба, яку реалізує стартап	Створення захисно-декоративного покриття на сантехнічних деталях; задоволення естетичних потреб споживача.
Класифікація продукту стартапу за міжнародною класифікацією	Клас 14: 140015, 140019, 140074, 140122, 140107, 140169, 140024, 140067, 140075, 140083, 140118, 140050
КВЕД, до якого може належати дане виробництво	74.10 спеціалізована діяльність із дизайну; 24.54 лиття інших кольорових металів; 24.41 виробництво дорогоцінних металів; 25.61 оброблення металів та нанесення покриття на метали; 72.19 дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук.
Очікувана потужність стартапу	мале підприємство
За масштабом виробництва	серійне
За рівнем спеціалізації	Комбіноване
За ресурсами, що споживатимуться	Матеріаломістке, капіталомістке
За чисельністю персоналу	Мале
Органи управління при реалізації стартапу	Національні
Бажане географічне розташування -потужностей стартапу; -офісу стартапу; -збутової мережі; -постачальників комплектуючих	- Київ -Київ -Україна - Україна
Місце ідеї у ланцюжку цінностей інноваційного процесу	розробка
Гранична корисність ідеї стартапу	Забезпечення споживача надійними деталями, які будуть використовуватись за призначенням більш тривалий проміжок часу, за рахунок змен-

	шення корозії основного металу та самого захисно-декоративного покриття
Бізнес-модель стартапу	B2B
Конкуренти вітчизняні (ціна, на якому етапі реалізації знаходяться, основні конкурентні переваги, фактори успіху)	15-18 грн/дм <sup>2</sup> , Дивитись в таблицю « Оцінки критеріїв підприємств»
Ключові фактори успіху стартапу	За «показником технологічність виконуваних робіт» фактично конкурентів немає. Це дає можливість проекту мати достатній потік споживачів для розвитку та росту.
Споживачі на етапі розвитку та на етапі зрілості	47.52 Роздрібна торгівля залізними виробами, будівельними матеріалами та санітарно-технічними виробами в спеціалізованих магазинах. 20.14 Виробництво інших основних органічних хімічних речовин.
Планова кількість продукту розробки для першого етапу реалізації	500 дм <sup>2</sup> покриття
Мінімальна кількість виробництва за методом точки беззбитковості	50 000 дм <sup>2</sup> /рік
Конкурентна ціна на продукт стартапу	21 грн/дм <sup>2</sup>
Плановий рівень рентабельності при реалізації продукту	30%
Капіталовкладення в проект	649 860
Період повернення капіталовкладень у проект	2,56 роки
Джерела фінансування	Власні кошти співвласників, кредитні гроші та кошти від благодійників
Основні компоненти продукції стартапу (їх доля у готовому товарі, ступінь готовності компонентів у наявному виробництві)	Нікель – 94-97% покриття; У виробництві метал знаходиться у розчині (електроліті) у складі солей/гідратів.
Потенційні постачальники складових компонентів розробки (виділити вітчизняних і закордонних, плановий обсяг замовлень, наявна потужність постачальника)	Електроліт нікелювання 1 – 10 л, постачальник «Гальванік-декор»; Електроліт нікелювання 2 – 10 л, постачальник «Гальванік-декор»; Анод нікелевий – 10 шт, постачальник «Гальванік-декор»; Джерело струму – 5 шт., гальванічна комірка – 5 шт, постачальник «Хімлаборреактив»
Планове місце реалізації результату розробки	Територія України
Методи просування результатів розробки на ринок	Реклама в соціальних мережах(Instagram, Facebook і т.п.)

## 4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства

### 4.2.1 Загрози та можливості підприємства

Для успішної реалізації проекту потрібно дослідити усі можливості зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства та загрози, які можуть виникнути, для уникнення їх під час реалізації.

Таблиця 4.2 – Загрози та можливості підприємства

Зацікавлена сторона	Вплив на реалізацію проекту	Цікавість до проекту	Коефіцієнт впливу на проект	Загрози	Можливості
<b>Суб'єкти внутрішнього середовища</b>					
<b>Виробник:</b>	1	0	1		1. Закупівля сировини оптом;
Покриття бі-нікель					
<b>Постачальник:</b>					1. Вдосконалення складових або створення нових прототипів.
Реактиви	1	0,5	0,5		
Складові комірочки	1	0,5	0,5		
Перетворювач напруги	1	0,5	0,5		
<b>Споживачі:</b>				1. Критика споживачів-консерваторів.	1. Удосконалення продукції
Захисно-декоративне покриття	0,2	1	0,2		
<b>Посередники:</b>				1. Маркетологи – розповсюдженні антиреклами.	1. Зменшення затрат на логістику;
Дистриб'ютори	0,8	1	0,8		
Маркетологи	0,2	0,5	0,1		
<b>Зовнішнє середовище</b>					
<b>Політичні структури:</b>				1. Політична нестабільність;	1. Відсутність контролю з боку влади;
Політики власники	1	0,5	0,5	2. Відсутність інвестицій;	
				3. Відсутність політичного курсу на під-	

Зацікавлена сторона	Вплив на реалізацію проекту	Цікавість до проекту	Коефіцієнт впливу на проект	Загрози	Можливості	
<b>Суб'єкти внутрішнього середовища</b>						
<b>Виробник:</b>	1	0	1		1. Закупівля сировини оптом;	
Покриття бі-нікель						
<b>Постачальник:</b>					1. Вдосконалення складових або створення нових прототипів.	
Реактиви	1	0,5	0,5			
Складові комір-ки	1	0,5	0,5			
Перетворювач напруги	1	0,5	0,5			
<b>Споживачі:</b>				1. Критика споживачів-консерваторів.	1. Удосконалення продукції	
Захисно-декоративне покриття	0,2	1	0,2			
<b>Посередники:</b>				1. Маркетологи – розповсюдженні антиреклами.	1. Зменшення затрат на логістику;	
Дистриб'ютори	0,8	1	0,8			
Маркетологи	0,2	0,5	0,1			
<b>Зовнішнє середовище</b>						
<b>Політичні структури:</b>				1. Політична нестабільність; 2. Відсутність інвестицій; 3. Відсутність політичного курсу на підтримку малого бізнесу;	1. Відсутність контролю з боку влади;	
Політики власники	1	0,5	0,5			
<b>Суб'єкти економічного середовища:</b>				1. Підвищення податків; 2. Підвищення цін на сировину; 3. Неплатоспроможність споживачів; 4. Можливість	1. Більш жорсткі санкції за викиди шкідливих речовин	
Підприємства	1	1	1			
Податкові	0	1	0			
Рекет	0,5	1	0,5			

				втрати підприємства;	
<b>Власники географічних об'єктів :</b>					1. Більший попит на продукцію у великих містах 2. Максимальне розповсюдження товару .
Київ	1	1	1		
Вся Україна	1	0,8	0,8		
Інші країни	1	0,7	0,7		
<b>Суб'єкти демографії:</b>				1. Зниження кількості клієнтів; 2. Зростання міграції населення;	1. Збільшення попиту за рахунок зростання кількості населення міста.
Бідне населення	0,05	0,1	0,05		
Збідніле населення	0,05	0,1	0,05		
Середній клас	0,7	0,9	0,5		
Багатії	0,2	0,9	0,4		
Місто	1	1	1		
Село	0,7	0,7	0,49		
<b>Суб'єкти культурного середовища:</b>				1. Затримка у впровадженні інноваційних рішень проблем;	2. Підвищення культурно-освітнього рівня населення.
Еліта	0,9	0,4	0,36		
Середній клас	0,6	0,9	0,54		
Студенти	0,3	0,9	0,27		
Всі інші	0,1	0,2	0,02		
<b>Суб'єкти НТП:</b>				1. Використання застарілого обладнання і технології.	1. Використання нової технології та ПЗ. 2. Збільшення попиту на товар за рахунок реклами.
ПЗ	1	1	1		
Маркетологи	0,8	1	0,8		

### 4.3. Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда

Формуємо перелік критеріїв за якими будуть оцінюватись підприємства. Вагомість кожної характеристики оцінюємо в межах від 0 до 1. Обираємо потенційні конкурентні підприємства з подібними послугами, які є в регіоні. Складаємо таблицю порівняння конкурентів [42].

Таблиця 4.3 - Визначення ключових факторів успіху бізнес-плану методом Шонфільда для споживачів

Критерій	Коефіцієнт вагомості критерію	Оцінка критеріїв			
		Наше покриття	Vikmetal	Top Metal	ПРАО ЗАВОД «ЛТАВА»
Відстань, км	0,05	5	4	5	3
Ціна, грн	0,1	4	5	4	3
Технологічність виконуваних робіт (покриття бі-нікель, три-нікель), кількість шарів у покритті	0,4	5	3	4	3
Оплата (готівкою, безготівковий розрахунок–переказ, накладний платіж при пересилці)	0,15	5	5	5	3
Термін виконання, дні	0,2	4	5	5	3
Консультації,людиногод	0,1	5	4	5	4

З урахуванням коефіцієнту вагомості критеріїв визначаємо загальну оцінку кожного підприємства в балах.

Таблиця 4.4 – Бальна оцінка, з боку споживачів, кожної характеристики для нашої продукції і конкурентів

Критерій	Бал			
	Наше покриття	Vikmetal	Top Metal	ПРАО Завод «ЛТАВА»
Відстань	$5 \cdot 0,05 = 0,25$	$4 \cdot 0,05 = 0,20$	$5 \cdot 0,05 = 0,25$	$3 \cdot 0,05 = 0,15$
Ціна	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$3 \cdot 0,1 = 0,3$
Технологічність виконуваних робіт (покриття бі-нікель, три-нікель)	$5 \cdot 0,4 = 2$	$3 \cdot 0,4 = 1,2$	$4 \cdot 0,4 = 1,6$	$3 \cdot 0,4 = 1,2$
Оплата(готівкою, безготівковий розрахунок–переказ, накладний платіж при пересилці)	$5 \cdot 0,15 = 0,75$	$5 \cdot 0,15 = 0,75$	$5 \cdot 0,15 = 0,75$	$3 \cdot 0,15 = 0,45$
Термін виконання	$4 \cdot 0,2 = 0,80$	$5 \cdot 0,2 = 1$	$5 \cdot 0,2 = 1$	$3 \cdot 0,2 = 0,60$
Консультації	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$
Загалом	4,7	4,05	4,5	3,1

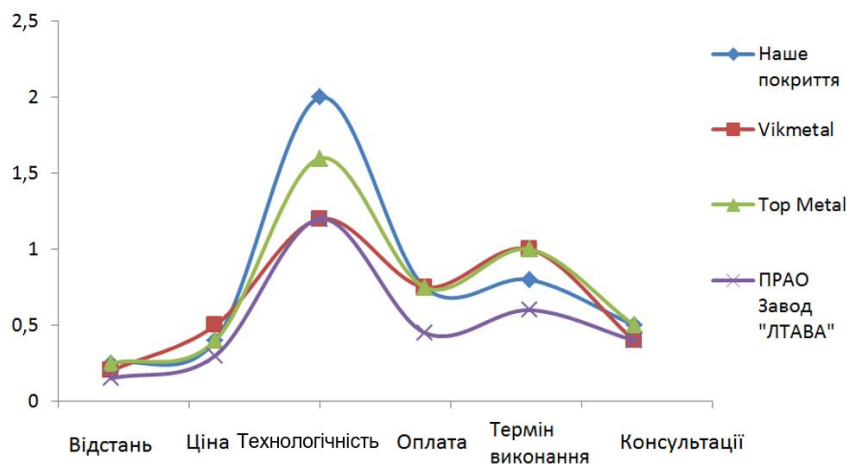


Рисунок 4.1 – Бальна оцінка, з боку споживачів, кожної характеристики для нашої продукції і конкурентів.

Відповідно до отриманих результатів факторами переваги продукції та послуг яких надає наша лабораторія є «відстань», «технологічність виконуваних робіт», «оплата» та «консультації». За показниками «відстань», «оплата» та «консультації» головними конкурентами є Top Metal та Vikmetal. За «показником технологічність виконуваних робіт» конкурентів немає, оскільки задану технологічність робіт дані підприємства не виконують, вони наносять різноманітні нікелеві покриття, але не займаються багатошаровими нікелевими покриттями.

Таким чином, наше підприємство повинне зосередитись на утриманні таких показників як «відстань», «технологічність виконуваних робіт», «оплата» та «консультації» на досить високому рівні. З нашою технологією ми зможемо забезпечити споживача якісним захисно-декоративним покриттям складної конфігурації незалежно від місця розташування споживача. І, за можливості нам необхідно покращити такі показники як «ціна» та «термін виконання».

#### 4.4. Визначення потенційних споживачів

Таблиця 4.5 - Основні групи потенційних споживачів і їх потреби

Категорія клієнтів	Потреби, які він задовольняє за допомогою Вашого продукту
Виробники сантехніки (змішувачі, рушникосушки) <i>Laris, Аква Родос, ZEGOR</i>	Збільшується термін використання деталей та обладнання, що містить елементи з блискучим нікелевим шаром. Зменшення імовірності перебігу корозійних процесів в умовах наближених до тропічного клімату.

Таблиця 4.6 – Паспорт клієнта

Критерій	Опис
Форма власності	Не важлива
КВЕД	47.52 Роздрібна торгівля залізними виробами, будівельними матеріалами та санітарно-технічними виробами в спеціалізованих магазинах
За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільні
За рівнем технологічної цілісності	Провідні, дочірні
За сферою діяльності	Державні, комерційні
Юридична/фізична особа	Юридичні та фізичні особи
За ресурсами, що споживаються	Матеріаломісткі
За роботою протягом року	Поза сезонні
За організацією виробничих процесів	Безперервні або періодичні
За динамікою росту регіону: - Регіон - Чисельність населення - Динаміка росту регіону - Структура регіону	Без різниці >50 000 чоловік Швидка Міста з розвинутою інфраструктурою
За чисельністю, потужністю	Середні, малі
За інформованістю керівника	Самоосвіта, спеціальні джерела, ЗМІ

#### 4.5 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку

Цінова політика стартап-проекту являє собою загальні принципи та підходи в діяльності, яких дотримуються при встановленні цін на свої товари або послуги. Основним завданням цінової політики є управління конкурентоспроможністю товару і послуг фірми, при цьому ціна є головним фактором рентабельності і покликана стимулювати попит. З урахуванням цього необхідно враховувати як

зовнішні обмеження, які визначаються купівельною спроможністю ринку і ціною товарів-конкурентів, так і внутрішні, які визначаються витратами і рентабельністю [42].

Проведемо розрахунки ціни інноваційної пропозиції на ринку за різними методами.

Таблиця 4.7 – Вартість основних фондів стартапу

Комплектація при-строю	Ціна, грн/од (л)	Загальна кількість, шт	Загальна вартість, грн
Електроліт 1	360	10	3 600
Електроліт 2	380	10	3 800
Анод	1 000	10	10 000
Джерело струму	10 000	5	50 000
Електролітична комірка	300	5	1 500
Нематеріальні активи	500	10	5 000
<b>Загальна вартість</b>			<b>73 900</b>

Орієнтовна кількість комірок для нанесення покриття 5, оскільки в лабораторії буде відбуватись лише покриття деталей на замовлення які будуть мати максимальні габарити 1100\*300\*700мм. Для заданої складності виконуваних робіт оптимальною кількістю гальваніків є 2 осіб.

Амортизація основних фондів:

- Амортизація нематеріальних активів - термін експлуатації 10 років;

$$A_{\text{нематеріальнихакт.}} = O\Phi/T_{\text{експ}} = 5\,000/10 = 500 \text{ грн/рік};$$

- Амортизація приладів, інвентарю - термін експлуатації 5 роки, тому:

$$A_{\text{приладів, інвентарю}} = O\Phi/T_{\text{експ}} = (3600+3800+10000+50\,000+1\,500)/5 = 13\,780 \text{ грн/рік}.$$

Сумарні амортизаційні відрахування становлять:

$$A = A_{\text{приладів, інвентарю}} + A_{\text{нематеріальнихакт.}} = 14\,280 \text{ грн/рік}.$$

Таблиця 4.8 – Заробітні плати працівників

Посада	Чисельність	Зарплата одиничного працівника, грн./міс.	Зарплата одиничного працівника, грн./рік
Електрохімік	2	15 000	180 000
Менеджер	1	9 000	108 000
<b>Всього з урахуванням чисельності</b>			<b>468 000</b>
<b>ФОП, грн./рік</b>			<b>570 960</b>

Таблиця 4.9 – Вартість оборотних засобів

Обз	Загальна вартість, грн/рік
Проведення маркетингових досліджень та рекламна компанія	5 000
ФОП	<b>570 960</b>
<b>Об.З</b>	<b>575 960</b>

Витрати на майбутню НДР (науково-дослідну роботу) приймемо рівними 20% від собівартості виробництва, тоді:

$$НДР = 0,2 \cdot (A + Об.З) = 0,2 \cdot (14\ 280 + 575\ 960) = 118\ 048 \text{ грн/рік}$$

Витрати на відшкодування університету вартості наукової розробки складатимуть 10 % від собівартості виробництва, тоді:

$$ВУ = 0,1 \cdot (A + Об.З) = 0,1 \cdot (14\ 280 + 575\ 960) = 59\ 024 \text{ грн}$$

Отже, собівартість проекту складає:

$$C = A + Об.З + НДР + ВУ = 14\ 280 + 575\ 960 + 118\ 048 + 59\ 024 = 767\ 312 \text{ грн/рік.}$$

Капіталовкладення:

$$K = ОФ + ОбЗ + K_1 = 73\ 900 + 575\ 960 + 120\ 000 = 769\ 860 \text{ грн,}$$

де  $K_1$  – враховує витрати на попередніх етапах розробки проекту.

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{\Pi}{K} = \frac{(22 - 16,94) \cdot 50\ 000}{769\ 860} = 0,39$$

Термін повернення капіталу:

$$T_{\text{пов}} = \frac{1}{E} = \frac{1}{0,39} = 2,56 \text{ років}$$

Розраховуємо ціну інноваційної пропозиції на ринку наступними методами:

- **Витратний** – ціна нового товару складається з суми собівартості товару й певного відсотку від собівартості:

$$Ц = C + \%C, \text{ де } \%C = \Pi = 10\%$$

$$Ц = 767\ 312 + 0,1 \cdot 767\ 312 = 844\ 043 \text{ грн}$$

Тоді ціна 1 дм<sup>2</sup> покриття:

$$Ц_{\text{покриття}} = 844\ 043 / 50\ 000 = 16,88 \text{ грн/дм}^2$$

- **Агрегатний** – ціна нового товару розраховується як сума складових частин:

$$Ц_{1\text{дм}^2} = A + Ц_{\text{реклами}} + ФОП = (14\ 280 + 5\ 000 + 570\ 960) / 50\ 000 = 11,8 \text{ грн/дм}^2$$

- На підставі **точки безбитковості** ( $\Pi = 0$ ):

$$Ц_{\text{покриття}} = C_{\text{покриття}} = C / 50\ 000 = 767\ 312 / 50\ 000 = 15,34 \text{ грн/дм}^2;$$

- Вибір ціни *на основі рівня поточних цін* орієнтує діяльність фірм щодо ціноутворення передусім не на власні витрати, а на ситуацію на ринку, на цінову політику фірм-конкурентів.

Проаналізувавши ринок та цінову політику фірм-конкурентів було обрано ціну двошарового нікелевого покриття 21 грн/дм<sup>2</sup>.

Таблиця 4.10 – Техніко-економічні показники проекту

Показники	Одиниця виміру	Значення
1.Річний обсяг реалізації ідеї, технології, методики	дм <sup>2</sup>	50 000
2.Середньорічна чисельність персоналу за списком	осіб	3
3.Капіталовкладення у проект :		
- всього	Грн.	769 860
на одиницю продукції	Грн./дм <sup>2</sup>	15,5
4.Повна собівартість:		
- всього	Грн.	767 312
на одиницю продукції	Грн./дм <sup>2</sup>	15,34
5. Відносний прибуток	Грн./дм <sup>2</sup>	5,66
6. Рентабельність	%	36,9
7.Період повернення капіталовкладень	років	2,56
8.Фондовіддача виробничих фондів	Грн/грн	14,2
9.Фондоємкість	Грн/грн	0,07
10.Коефіцієнт економічної ефективності		0,37

#### 4.6. Оптимальна технологія продажу

Оцінюючи шанси на подальший ріст і розвиток стартапу, оптимальна технологія продажу – це продаж розробки стартапу.

Концепція бізнес-моделі проекту - B2B

## 4.7 Карта бізнес-процесів реалізації проекту

Таблиця 4.11 – Карта бізнес-процесів реалізації проекту

Стадія реалізації стартап проекту	Бізнес процеси	Характеристики		
		Задіяні ресурси	Орієнтовна тривалість процесу	Верхня межа фінансування
Розробка ідеї стартапу	Генерування ідеї	мозковий штурм	2 дні	0
	Створення команди		1 день	0
	Дослідження ринку		7 днів	0
	Класифікація стартапу		1 год	0
	Аналіз загроз та можливостей		3 дні	0
	Розробка варіантів розвитку		5 днів	0
	Класифікація потенційних споживачів		3 днів	0
	Аналіз джерел фінансування		5 днів	0
	Визначання оптимальної технології продажу		4 днів	0
	Систематизація даних		14 днів	0
	Розробка технічного завдання		1 міс.	0
	Реалізація ідеї		Пошук інвесторів	Мізки +інтернет
Пошук сировини і матеріалів		Мізки +інтернет	14 днів	0
Закупівля обладнання		Фінанси	14 днів	51 500
Закупівля сировини і матеріалів		Фінанси	14 днів	17 400
Напрацювання технології та створення дослідних зразків		Персонал, електроенергія, обладнання, сировина	1 міс.	30 000
Запуск технологічної лінії		Персонал	1 міс	15 000
Виправлення недоліків та коригування технології		НДР	14 днів	118 048
Контроль якості		Люди	2 дні	3 000
Впровадження виробництва	Реклама	Персонал	60 днів	23 000
	Пошук клієнтів	Персонал	60 днів	0
Масова реалізація	Налагодження серійного виробництва	Персонал	60 днів	100 000
	Розширення асортименту продукції	Люди	60 днів	150 000
Закриття (продаж) проекту	Продаж проекту	Менеджер	10 днів	10 000

Таблиця 4.12 – Системний аналіз бізнес-процесів стартапу

Функції	Елементи		
	Менеджер	Електрохімік 1	Електрохімік 2
Дослідження ринку	+		
Класифікація потенційних споживачів	+		
Аналіз джерел фінансування	+		
Розробка технічного завдання		+	+
Пошук інвесторів			+
Пошук сировини і матеріалів			+
Закупівля обладнання, сировини і матеріалів			+
Напрацювання технології та створення дослідних зразків		+	
Виправлення недоліків та коригування технології		+	
Контроль якості			+
Реклама	+		
Пошук клієнтів		+	
Продаж проекту	+		

#### 4.8 Оцінка ризиків та страхування розробки

Ризик – це міра непевності в досягненні системою заданої мети при обраному способі досягнення цієї мети.

Якщо прийняти це формулювання, то вищенаведене визначення ризику в термінах втрат є його окремим випадком, коли мета системи – існування без втрат і збитків. Якщо конкретизувати загальне визначення ризику для аналізу проекту, то метою системи є одержання очікуваного рівня доходності, а способом досягнення мети – реалізація даного проекту.

Тобто, ризик проекту – це міра непевності в одержанні очікуваного рівня доходності при реалізації даного проекту [42].

Таблиця 4.13 – Оцінка ризиків та заходи страхування

Бізнес-процес	Ризики	Ймовірність настання ризику	Вплив ризику на дохід	Коефіцієнт впливу на проект	Заходи страхування
1. Розробка ідеї стартапу	Недостатній аналіз стартапу	0,1	0,4 Подальші проблеми у розробці проекту	0,04	Залучити декілька людей, що працюють окремо 10000-15000 грн за одноразовий аналіз і виокремлення проблем розробки
2. Реалізація ідеї	Невірне оформлення документації	0,05	0,6 Уповільнення процесу розробки проекту	0,03	Найм професійних кадрів для даної роботи 5000-15000 грн залежно від об'єму та складності документації (одноразове)
3. Впровадження у виробництво	Недостатня реклама продукції	0,1	0,1 Повільна передача інформації клієнтам про продукцію	0,01	Найм піар-менеджерів 10000-20000грн/міс
	Незадовільний контроль якості	0,05	0,1 Втрати у часі та ресурсах на виправлення недоліків	0,005	Попередні моделювання для прогнозування проблем 15000-20000 грн
	Порушення роботи технологічної лінії	0,1	0,3 Втрати у часі та ресурсах для налагодження	0,03	Придбання якісного обладнання та найм обслуговуючого персоналу Не більше 40000 грн
	Помилковий підбір сировини та обладнання	0,001	1,0 Незадовільна якість продукції Марнування капіталу і часу	0,001	Чіткий аналіз та підбір сировини та обладнання, консультація з експертами, моделювання Доплати у вигляді премії працівникам, які цим будуть займатися

4. Масова реалізація	Недостача коштів на розширення виробництва	0,01	0,1 Перенавантаження задіяного обладнання	0,001	Залучення додаткового капіталу, продаж проекту
	Недостача клієнтів	0,1	0,6	0,06	Рекламування продукції 10000-30000 грн/міс
5. Закриття або продаж проекту	Недосягнення точки беззбитковості за визначений термін (банкротство)	0,1	1,0 Втрата прибутку, можливі заборгованості	0,1	Продаж, перехід на іншу продукцію

Загальний коефіцієнт ризиків склав 0,277.

## 5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Відповідно до методики виконання дипломної роботи, експериментальну частину науково-дослідної роботи було виконано з використанням шкідливих і небезпечних речовин та матеріалів.

В лабораторії проводилися роботи з токсичними рідинами, а саме з кислотами (сульфатна, хлоридна, оцтова) та парами оцтової кислоти, з електрообладнанням, використовувався скляний посуд.

Всі технічні рішення прийнято з урахуванням вимог охорони праці. В наведеному розділі на основі аналізу небезпечних та шкідливих факторів розроблено засоби і заходи для забезпечення безпечних умов праці, пожежної профілактики та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

### 5.1. Охорона праці

**5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих небезпечних виробничих факторів на проектному об'єкті. Заходи з охорони праці.**

#### 5.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99, роботи, що проводяться у лабораторії, за витратами фізичної енергії належать до робіт легкої важкості Іб. у таблиці 5.1 наведено прийняті гігієнічні норми метеорологічних умов у лабораторії.

Температура поверхні робочої зони (стіни, підлога, стеля), обладнання не повинна виходити за межі  $(t_{omn}+2)^{\circ}\text{C}$ , тобто не більше  $26^{\circ}\text{C}$ .

Таблиця 5.1 – Величини параметрів мікроклімату

Період року	Температура, $^{\circ}\text{C}$		Відносна вологість, %		Швидкість руху повіт-	
	Оп-	Ф	Оп-	Ф	Оп-	Фа
Хо	21-	21	40-	55	0,2	0,2
Те	22-	18	40-	55	0,2	0,2

З таблиці 5.1 видно, що мікроклімат в приміщенні лабораторії відповідає нормам ДСН 3.3.6.042-99 лише в теплий період року. Для забезпечення оптимальної температури в холодний період запропоновано утеплення вікон

лабораторії та використовувати електрообігрівачів. Моніторинг температури передбачено виконувати за допомогою спиртового термометра, відносну вологість визначати за допомогою гігromетра, швидкість руху повітря вимірюють анемометрами. Параметри мікроклімату контролюються один раз на день. У лабораторії передбачено систему водяного центрального опалення для підтримки необхідної температури і вологості повітря.

У лабораторії організована змішана система вентиляції. За способом повітрообміну природна вентиляція є загальнообмінною і проводиться через квартирки, вікна і двері. Штучна вентиляція є місцевою і призначена для відведення шкідливих виділень (гази та пари шкідливих хімічних речовин) в місцях їх утворення та видалення їх із приміщення. В лабораторії є шість витяжних шаф, в яких можна працювати з концентрованими кислотами.

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії [38, 39]

1	2	3	4	5	6	7	8	
Лабораторія	Назва виробничої дільниці	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливої дії	ГДК шкідливої речовини у повітрі мг/м <sup>3</sup>	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
Хлоридна кислота	1	2	3	4	5	6	7	8
Специфічна вибіркова токсичність, яка вражає окремі при одноразовій дії(подразнює органи дихання); викликає нежить, кашель; пошкодження очей.	5	II	Захист шкіри і тіла: спецодеж K50 за ГОСТ 12.4.103 із кислотостійкої тканини. Захист рук: рукавички, рукавиці «КР». Захист органів дихання: промислові фільтруючі протигази марки В. Захист очей: захисні окуляри типу Г за ГОСТ 12.4.013 або маска	При попаданні на шкіру людини, змити водою, нейтралізувати. Вивести на свіже повітря	Для виявлення хлоридної кислоти проводять якісну реакцію з AgNO <sub>3</sub> з утворенням білого драглистого осаду AgCl з наступним нефелометричним визначенням.			

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії (Продовження)

1	2	3	4	5	6	7	8
Сульфат та хлорид нікелю	Сульфатна кислота	За характером токсичної дії на організм людини $H_2SO_4$ відноситься до подразнюючої групи речовин. Токсична, їдка речовина, яка вражає шкіру, слизові оболонки, шляхи дихання. При вдиханні парів вони викликають кашель, ларингіт, бронхіт	1	II	Костюми з кислотостійкої тканини, гумові чоботи і рукавички, окуляри і протигази (марки В або М).	При попаданні на шкіру людини, змити водою, нейтралізувати. Вивести на свіже повітря	Сигналізатор ГРАНТ-КС призначений для контролю вмісту аерозолів (парів) сульфатної кислоти в повітрі робочої зони.
	Подразнюючі, токсичні. Сприяють головній біль, вегетативні розлади в артеріальною гіпотонією. Подразнення шкірних покривів, дерматит.		0,001	I	Захист рук: рукавички, рукавиці «КР». Захист органів дихання: промислові фільтруючі протигази марки В. Захист очей: захисні окуляри типу Г за ГОСТ 12.4.013 або маска	Забезпечити приплив свіжого повітря, зігріти, евакуувати до лікувального закладу в лежачому положенні	Визначення вмісту солей нікелю в повітрі проводять амперометричним титруванням спиртовим розчином диметилглюксиму.

### 5.1.1.2. Лабораторне освітлення

Згідно ДБН В.2.5-28:2018, за зоровими роботами лабораторія відноситься до групи середньої точності, в якій проводиться розрізнення об'єктів зорової роботи при фіксованому напрямку зору працюючого на робочу поверхню. У лабораторії можуть проводитися роботи середньої точності IV розряду, підрозряд «а».

Таблиця 5.3 - Характеристика освітлення

Найменування приміщення	Характер зорової праці	Розряд зорової роботи	Освітленість при штучному освітленні			КПО при природному освітленні, %	КПО при суміщеному освітленні, %
			Комбіноване	Загальне	Фактичне		
Лабораторія	Середньої точності	IVa	750	300	300	1,5	0,9

Штучне освітлення загальне, джерелом служать люмінесцентні лампи. Кількість світильників - 30. У кожному світильнику по 2 лампи (ЛДС), освітленість приміщення лабораторії 350 лк, що відповідає санітарним нормам ( $E = 300$  лк) [39].

Відповідно до СН 181-70, стіни й стелі в лабораторії пофарбовані у світло насичені тони з високою відбиваючою здатністю. Устаткування пофарбоване у світлі кольори. Для забезпечення кращої освітленості передбачено 2 рази на рік чистити віконне скло від пилу та проводити заміну відпрацьованих ламп.

### 5.1.1.3. Захист від виробничого шуму

Джерелом шуму в лабораторії є витяжні шафи та мішалки. Гранично допустимі рівні шуму та вібрації наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.4 – Гранично допустимі рівні шуму

Тривалість впливу, год	8	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,03	0,01
Гранично допустимі дози, Дб	90	93	96	99	102	105	108	114	120

У лабораторіях при 8-годинному перебуванні рівень шуму не повинен перевищувати 60 дБА.

Рівень шуму визначають використовуючи шумоміри та частотні аналізатори. З їх допомогою вимірюють рівень звукового тиску (шумоміром ВШВ-003) та частотний склад (спектр) шуму (частотним аналізатором). Шум витяжної шафи та мішалки складає 45 дБА, що задовольняє вимогам нормативу. Із сусідніх приміщень проникаючий шум не зареєстровано. Таким чином, рівень вібрації і шуму в лабораторії відповідають усім нормам [41], тому вживати додаткові заходи не потрібно.

### 5.1.1.4. Електробезпека

За можливістю ураження людей електричним струмом категорія лабораторії відноситься до класу без підвищеної небезпеки ураження електричним струмом. У лабораторії підлога струмонепровідна, приміщення сухе, вологість повітря не більше 60%. Електропровідний пил в повітрі відсутній.

Прилади живляться від трьохфазної чотирьохпровідної мережі змінного струму з частотою 50 Гц і напругою 220 В з глухозаземленою нейтраллю. Пускові пристрої, рубильники, розетки, вимикачі захищені від безпосереднього контакту людини з струмопровідними частинами і занулені на єдиний контур. Опір ізоляції між двома запобіжниками не менше 0,5 МОм. Витік струму через ізоляцію не більше 1 мА. Електрообладнання без спеціальних пристроїв вибухозахисту, але закритого виконання (немає іскристих елементів) [41]. Споживачами електричної енергії є стабілізовані джерела струму, електроплитки, потенціостати, рН-метр.

Допустимі значення струму і напруги:

- у нормальному режимі роботи  $I_{л} = 0,3$  мА і  $U_{пр} = 2$ В, з часом дії до 10 хвилин на добу;
- в аварійному режимі роботи  $I_{л} = 6$  мА і  $U_{пр} = 36$ В, при контакті більше 1с.

Найчастіше бувають два випадки замикання ланцюга струму через тіло людини: коли вона дотикається одночасно до двох провідників (двофазне), і коли вона дотикається тільки до одного провідника (однофазне). Перший випадок більш небезпечний, адже до тіла людини прикладається лінійна напруга. У цьому випадку струм, який проходить через тіло людини дорівнює:

$$I_{л} = \frac{U_{л}}{R_{л}} \cdot 10^3, \text{ мА,}$$

де  $U_{л} = 380$  – лінійна напруга, В;

$R_{л} = 1000$  – опір тіла людини, Ом.

$$I_{л} = \frac{380}{1000} \cdot 10^3 = 380, \text{ мА.}$$

При цьому напруга дотику дорівнює:  $U_{д} = I_{л} \cdot R_{л} = 0,38 \cdot 1000 = 380$ В.

Однофазний дотик зустрічається частіше, ніж двофазний, струм, що проходить через тіло людини, в цьому випадку, дорівнює:

$$I_{л} = \frac{U_{\phi}}{R_{л} + R_{о}} \cdot 10^3, \text{ мА,}$$

де  $U_{\phi} = 220$  – фазна напруга, В;

$R_{л} = 2000$  – опір тіла людини, Ом;

$R_{о} = 4$  – опір нейтралі заземлення, Ом.

$$I_l = \frac{220}{2000 + 4} \cdot 10^3 = 109,8 \text{ , mA.}$$

При цьому напруга дотику дорівнює:  $U_d = I_l \cdot R_l = 0,1098 \cdot 2000 = 219,6 \text{ В.}$

Порівнюючи розрахункові значення струмів з допустимими, згідно ГОСТ 12.1.038-82, можна зробити висновок, що при порушенні правил електробезпеки в лабораторії можливі електротравми з важкими наслідками.

При виконанні експериментальної роботи використовуються електроустановки та прилади, що живляться змінним електричним струмом з напругою 220 В. Для захисту від перевантажень електромережа забезпечена приладами автоматичного захисного відключення.

Для забезпечення індивідуального захисту працівників передбачено використання: діелектричних рукавичок, інструментів з ізолюючими рукоятками.

Для захисту від випадкових уражень електричним струмом використовується: повна ізоляція всіх струмопровідних елементів та захисне заземлення всіх приладів. у вибухонебезпечних зонах усіх класів передбачено використання хімічно стійкого електрообладнання. Електрообладнання в лабораторії має, принаймні, робочу ізоляцію і елемент для заземлення, тому відноситься до класу 1.

## **5.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях**

### **5.2.1 Атестація робочого місця**

Карта умов праці на робочому місці

Підприємство: КПІ ім. Ігоря Сікорського, кафедра ТЕХВ

Лабораторія: № 156

Відповідальний за заповнення карти: Якубенко Вікторія Василівна

Дата заповнення: 02.12.2020

Таблиця 5.5 - Карта умов праці на робочому місці експериментатора

№	Фактори виробничого середовища	Норми ГДР; ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактору X, балів	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична ( $X_{фак}$ ), балів
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HCl NiSO <sub>4</sub> (NiCl <sub>2</sub> )	1 5 0,0001	Експрес оцінка	1	0,5	0,5
2	Шум, дБА	75	60	1	0,3	0,3
3	Мікроклімат у приміщенні: Температура повітря, °С Швидкість руху повітря, м/с Відносна вологість повітря, %	20-22 0,1-0,2 40-60	20 0,2 60	- - -	1 0,2 0,5	- - -
5	Напруженість праці: увага(% часу зміни)	51-75	50	-	1	-
6	Освітленість в приміщенні, лк	300	300	-	0,25	-

Сума значень факторів виробничого середовища, ( $\sum X_{факт}$ ) – 0,8 балів.

Розмір доплати за умови праці – 4 %. Робоче місце підлягає раціоналізації.

### 5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини

До самостійної роботи в лабораторії № 156 допускаються особи, які досягли 18 років і пройшли інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки.

В експерименті використовуються кислоти, тому роботу передбачено проводити в захисних кислотостійких рукавичках та захисних окулярах для уникнення хімічних опіків.

Використовується електроплитка для нагрівання електроліту, тому передбачено уникати контакту із нагрівальною частиною не термостійкого скляного посуду, оскільки він не призначений витримувати високі температури. Використовуватиметься лише термостійкий посуд.

У медичних аптечках на робочому місці передбачені препарати, що застосовуються при опіках, порізах чи отруєннях.

### 5.2.3 Пожежна безпека

Лабораторія за ступенем пожежо-вибухонебезпечності відноситься до категорії "Г", за ступенем вогнестійкості – до 2 класу. Можливі джерела займання в лабораторії: коротке замикання в мережі електричного струму і електрообладнання; нагрівальні прилади (електрична плитка), прямий удар блискавки в будівлю.

Для попередження займання проводиться ретельна ізоляція електропроводки та струмопровідних частин обладнання, а також заземлення обладнання і термоізоляція нагрівальних приладів. Для захисту споруди від прямого удару блискавки передбачений блискавковідвід (стрижньовий, груповий); для захисту від занесення високих потенціалів блискавки по видовженим елементам незаземлених конструкцій приміщення – їх заземлення. Первинними засобами гасіння пожежі є: вогнегасники Оу-1 і Оу-2; ящик з піском; азбестова ковдра.

Таблиця 5.6 – Показники пожежо- і вибухонебезпечних речовин і матеріалів. Класифікація виробництва за пожежо- і вибухонебезпечністю та блискавкозахистом.

Назва приміщення	Речовини	Агрегатний стан речовин в норм. умовах		Показники пожежо- і вибухо-небезпечності, °С			Вибухо-небезпечні суміші з повітрям		Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ЗНТП 24-86	Клас приміщення/зони/і зовнішніх установок згідно з ПБЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисна і влаштування бліскавкозахисту згідно з БН 305-77
				Горючість, займистість	Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	категорія				
Лабораторія №162	Гума	Тв.	Г	-	220		Т3	ІА	ОУ-5	В В	І І	ІІІ ІІІ
	Папір	Тв.	Г	170	230	100	Т6	ІА	Вода, ВП-1			
	Дере-вина	Тв.	Г	270	300	330-350	Т3	ІА	ВПП-4, ВП-1			

#### 5.2.4. Аналіз безпеки об'єкту

Відповідно до Положення «про план локалізації і ліквідації надзвичайних ситуацій» лабораторія відноситься до категорії «А».

При виконанні науково - дослідної роботи може виникнути пожежа при роботі з електрообладнанням, внаслідок займання синтетичних тканин або розташованих поруч матеріалів.

При виникненні пожежі передбачено діяти за наступним алгоритмом дій: подати сигнал пожежної тривоги - сирена; викликати пожежну допомогу за номером «101»; почати пожежогасіння усіма підручними засобами - вогнегасник, пісок, вода, азбестова ковдра; організувати перенесення в безпечне місце горючих матеріалів.

При виході з ладу витяжної системи в робочу зону може потрапити туман та пари сульфатної, хлоридної та оцтової кислот. В цьому випадку слід припинити роботу з токсичними речовинами та провітрити приміщення.

### 5.2.5 Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю та за захисними властивостями

Таблиця 5.7 - Характеристики захисних споруд хімічного підприємства

Тип, номер захисної споруди	Площа приміщень, м <sup>2</sup>				Висота приміщень	Аварійний вихід
	Людей з санітарним постом	Допоміжні				
		ФВП, санвузли	Для продуктів	Тамбур шлюз		
Сховище 1	52	12	4	10	2,4	є

Наявність основних і допоміжних приміщень:

Сховище 1 відповідає нормам.

Розрахункова місткість захисних споруд за площею:

На одну людину передбачена площа 0,5 м<sup>2</sup> при висоті приміщення 2,4 м.

$$M_1 = \frac{52-2}{0,5} = 100 \text{ ос. ,}$$

де 2 м<sup>2</sup> виділено на санвузли.

Розрахункова місткість за об'ємом приміщень:

На одну людину передбачений об'єм 1,5 м<sup>3</sup>

$$M_o = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(52 + 4 + 12 + 10) \cdot 2,4}{1,5} = 125 \text{ ос.}$$

Коефіцієнт місткості:

$$K_M = \frac{M}{N} = \frac{100}{90} = 1,1,$$

де N – кількість працівників найбільшої зміни.

Визначаємо потрібну кількість двох'ярусних нар у приміщеннях для людей

$$H = \frac{M}{5} = \frac{100}{5} = 20 \text{ нар.}$$

Висновок:  $K_M > 1$ , тобто захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників найбільшої зміни. Слід придбати 20 двох'ярусних нар для захисних споруд.

Таблиця 5.8 - Вихідні дані для оцінки захисних властивостей споруди

Віддаленість об'єкта від точки прицілювання $R_r$ , км	2,6
Очікувана потужність ядерного боєприпасу $q$ , кт	100
Вид вибуху	наземний
Ймовірне максимальне відхилення центру вибуху боєприпасу від точки прицілювання $r_{\text{відх}}$ , км	0,5
Швидкість середнього вітру $V_{\text{с.в}}$ , км/ГОД	100
Напрямок середнього вітру	у бік об'єкта
Конструкції захисних споруд розраховані на надмірний тиск $\Delta P_{\text{ф. зах}}$ , кПа	200
коефіцієнт ослаблення радіації сховища № 12 $K_{\text{осл. зах}}$	10000

Визначаємо потрібні захисні властивості споруд:

а) для захисту від ударної хвилі:

$$R_{\min} = R_r - r_{\text{відх}} = 2,6 - 0,5 = 2,1 \text{ км}$$

За значенням  $R_{\min} = 2$  км, потужністю боєприпасу  $q = 100$  кт при наземному вибуху визначаємо  $\Delta P_{\text{ф. max}}$ :

$$\Delta P_{\text{ф. max}} = \Delta P_{\text{ф. потр}} = 40 \text{ кПа}$$

б) для захисту від радіоактивного зараження:

$K_{\text{осл. потр}}$  розраховуємо за формулою:

$$K_{\text{осл. потр.}} = \frac{D_{\text{р.з}}}{D_{\text{доп}}} = \frac{5 \cdot P_{1\text{max}}(t_{\text{п}}^{-0,2} - t_{\text{к}}^{-0,2})}{50}$$

$$t_{\text{п}} = \frac{R_{\min}}{V_{\text{с.в.}}} + 1 = \frac{2,1}{100} + 1 = 1,02 \text{ год.}$$

$$t_{\text{к}} = t_{\text{п}} + 96 = 1,02 + 96 = 97,02 \text{ год.}$$

де  $P_{1\text{max}}$  – максимальний рівень радіації, очікуваний на об'єкті на 1 год після вибуху.

Якщо  $q = 100$  кт,  $R_{\min} = 2,1$  км,  $V_{\text{с. в}} = 100$  км/ГОД,  $P_{1\text{max}} = 6100$  Р/ГОД, тоді

$$K_{\text{осл. потр.}} = \frac{5 \cdot 6100(1,02^{-0,2} - 97,02^{-0,2})}{50} = 363,27$$

Визначаємо наявні захисні властивості захисних споруд:

а) від ударної хвилі відповідно до вихідних даних:  $\Delta P_{\text{ф. зах.}} = 200$  кПа.

б) від радіоактивного зараження: відповідно до вихідних даних  $K_{\text{осл.}} = 1000$ .

Порівнюємо захисні властивості захисних споруд з потрібними:

а) за ударною хвилею: для сховища №1  $\Delta P_{\text{ф. зах}} > \Delta P_{\text{ф. потр.}}$

б) за радіоактивним зараженням для сховища №1  $K_{\text{осл.потр.}} > K_{\text{осл.}}$

Висновок: сховище № 1 забезпечує захист людей, що в ньому перебувають, у максимальній кількості 100 осіб.; захисні властивості сховища №1 відповідають вимогам і забезпечують захист всіх робітників.

## 6 АВТОМАТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ І КЕРУВАННЯ ВИРОБНИЦТВОМ

У наш час в хімічній промисловості велику увагу приділяють автоматизації. Наявність автоматизованих процесів сприяє збільшенню продуктивності. В даному дипломному проекті за допомогою автоматизації вдалось:

- 1) зменшити витрати на робочу силу в умовах роботи в агресивному середовищі;
- 2) забезпечити дотримання чіткої послідовності технологічного процесу;
- 3) зменшити вірогідність похибки внаслідок зменшення впливу людського фактору.

Таким чином основними параметрами гальванічної ванни, з якими пов'язано налагодження автоматичної лінії, є:

- температура;
- кислотність електроліту;
- рівень електроліту в ванні;
- сила струму та напруга на ванні.

### 6.1 Аналіз технологічного процесу нанесення захисно–декоративного покриття бі-нікель як об'єкта автоматизації

На підставі аналізу особливостей технологічного процесу нанесення захисно-декоративного бі-нікелевого покриття, норм технологічного режиму та апаратурного оформлення необхідно передбачити такий рівень автоматизації:

- контроль та регулювання температури в електролітичній ванні;
- контроль та регулювання рівня в електролітичній ванні;
- контроль та регулювання рівня рН в електролітичній ванні;
- контроль сили струму та напруги на гальванічній ванні.

Параметри контролю та керування виробництвом наведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1. Параметри контролю та керування процесу нанесення захисно-декоративного бі-нікелевого покриття

№ п/п	Найменування стадії процесу (технологічний об'єкт), місце заміру параметру	Найменування параметру, що контролюється чи регулюється	Норми технологічного режиму та допустимі відхилення	Вимоги до рівня автоматизації (контроль, регулювання, сигналізація)
1	Стадія нікелювання, замір параметру проводиться в електролітичній ванні	температура	50...60 °С	контроль, регулювання
2	Стадія нікелювання, замір параметру проводиться в електролітичній ванні	рівень	0,7 м	контроль, регулювання
3	Стадія нікелювання, замір параметру проводиться в електролітичній ванні	рН	4,4...5,5	контроль, регулювання
4	Ванна для нанесення нікелевого покриття	Сила струму та напруга	524 А; 1,7 В	контроль

## 6.2. Опис розробленої схеми автоматизації процесу нанесення захисно-декоративного бі-нікелевого покриття

Для контролю та регулювання температури в схемі автоматизації розроблено контур 1, що складається з термодетектора опору (поз.1-1), автоматичного показувального та реєструвального вторинного приладу (1-2), регулятора електронного пропорційно-інтегрального (1-3), тиристорного підсилювача для керування електронагрівачем (1-4), пускача магнітного безконтактного реверсивного (МП1), кнопки запобіжного вимикання (SA1) та нормувального перетворювача (1-5).

Контур 2 застосовують для контролю та регулювання рівня електроліту в електролітичній ванні. Контур містить передавальний перетворювач рівня з пневматичним вихідним сигналом (2-1), який призначений для неперервного перетворення значення рівня рідини в пропорційний сигнал дистанційної передачі – пневматичний. У контурі використано вторинний прилад із дистанційним керуванням (2-2) і регулювальний блок (2-3), як виконавчий механізм застосовано мембранний пневмопривід (2-4), перетворювач пневмоелектричний (2-5) та перетворювач електропневматичний (2-6).

Контроль та регулювання рівня в баці з електролітом з ванни уловлювання здійснює контур 3. Рівень визначається передавальним перетворювачем рівня з пневматичним вихідним сигналом (3-1), сигналізатором (3-2) та перетворювач пневмоелектричний (3-3).

Рівень в баці з сульфатною кислотою визначається передавальним перетворювачем рівня з пневматичним вихідним сигналом (4-1), сигналізатором (4-2) та перетворювач пневмоелектричний (4-3).

Для регулювання рН передбачено чутливий елемент рН-метра заглибного виконання (5-1), перетворювач високоомний (5-2), автоматичний показувальний та реєструвальний прилад (5-3), регулятор електронний, пропорційно-інтегральний (5-4), перетворювач електропневматичний (5-5) та пневмопривід мембранний (5-6).

Для контролю сили струму в ванні нікелювання передбачений контур 6, який складається з агрегату випрямного (6-1) та пульта дистанційного керування (6-2).

Специфікацію на використанні технічні засоби наведено у додатку Б.

### **6.3. Висновки щодо виконання поставлених задач автоматизації**

Поставлені в роботі задачі, щодо автоматизації вимірювання, регулювання та реєстрації параметрів, а саме: температури (50...60 °С), рівня, рН (4,5...5,5) вдалося вирішити шляхом складання схеми автоматизації, яка є основним технічним документом, що визначає функціональну структуру окремих вузлів автоматичного контролю, керування і регулювання технологічного процесу та оснащення об'єкта керування (в даному випадку електролітичної ванни процесу нанесення захисно-декоративного бі-нікелевого покриття) приладами і засобами автоматизації.

## ВИСНОВКИ

Досліджено процеси корозійних руйнувань захисно-декоративних нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах.

Під час порівняльних корозійних досліджень в середовищі з аргоном та вимірювання потенціалів блискучих нікелевих покриттів у парах оцтової кислоти, було виявлено, що корозійне руйнування нікелевих покриттів з вмістом сірки 0,049 мас.% (матових) і 0,25 мас.% (блискучих) може відбуватись лише з кисневою деполяризацією.

У ході SEM-досліджень поверхні нікелевих зразків в процесі експонування у парах концентрованої оцтової кислоти було виявлено утворення «стільникової» структури продуктів корозії.

У роботі запропоновано схему процесу корозійних руйнувань блискучих нікелевих покриттів в парах концентрованої оцтової кислоти. За даним механізмом на поверхні металу відбувається формування короткозамкнених гальванічних елементів, катодами у яких виступають сірковмісні сполуки (сульфіди) нікелю.

Для вирішення проблеми корозійного руйнування блискучих нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та її парах було розроблено заходи з підвищення корозійної стійкості, які полягають у нанесенні двошарових нікелевих покриттів. Верхній шар покриття електроосаджують з електроліту, що не містить сірковмісних блискоутворювачів.

## Список використаної літератури

1. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях / Г.К. Беруштитс, Г.Б. Кларк. – М.: Наука, 1971. – 159 с.
2. The electrochemical behavior of decorative nickel-chromium coatings in 3% NaCl under potentiostatic conditions / S.R. Maloff // *Electrochem. Soc.*, 1969. – V.116. – №9. –p.1293-1298.
3. Кинетические особенности катодного осаждения никеля из сульфатного электролита никелирования / Исаев А.В., Михаленко М.Г., Исаев В.В. // *Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*. – 2011. – 4. с 244-251.
4. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов - коллоидов // *Итоги науки и техники*. – М.: ВИНТИ 1990. – Т. 33. – С. 50 – 85.
5. Оптимизация состава высококонцентрированного хлоридного электролита никелирования / Балакай И.В. , Симагин Н.Н., Цуканов Е.А. // *Современный взгляд на будущее науки: сборник статей международной научно-практической конференции в 3 ч. ч.2/ - Уфа : Аэтерна, 2016. С.7-9*
6. Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий / Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н., Руссавская Н.В., Данченко И.А., Истомина Н.В., Корчевин Н.А. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018, Т. 8, № 1. С. 106-114.
7. Матулис Ю.Ю. Теоретические и прикладные проблемы гальванотехники // *Защита металлов*. 1983, Т. XIX, N 3. С. 355-364.
8. Смирнов К.Н. Некоторые практические рекомендации по эксплуатации электролитов никелирования // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2005. – Выпуск № 1. – С.6–9.
9. Пат. 2071996 Российская Федерация, С25D3/12. Водный электролит блестящего никелирования, его вариант / Балакай В.И.; заявитель и патентообладатель Балакай В.И. – опубл. 20.01.1997.

10. Пат. 2089675 Российская Федерация, С25D3/12. Способ нанесения деталей из стали, меди и медных сплавов / Шевелкин В.И., Власов В.А., Рыбальченко Ю.Б., Шуляковский О.Б.; заявитель и патентообладатель Шевелкин В.И. – опубл. 10.09.1997.
11. Блестящее никелирование: проблемы и перспективы / Истомина Н.В., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. // Вестник Ангарской государственной технической академии. – 2014. – 8. С.77-80.
12. Пат. № 2133305 Российская федерация. МПК С25D3/18. Электролит блестящего никелирования [текст]/ Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А.;– N 96104550/02, заяв. 23.02.1998, опубл. 20.07.1999, бюл. № 14. – с. 7.
13. Таран Л.А., Кешнер Т.Д. Получение блестящих никелевых покрытий в присутствии 2-окси-4,6-диметилпиримидина // Журнал прикладной химии. 1983. Т. 56, № 7. С. 1551-1554.
14. Исследование свойств производных трихлорэтиламидов в сернокислых электролитах никелирования / О. Э. Власенко, О. И. Балюева, Н. Г. Сосновская. // Ангарск. – 2019. – №1. – С. 5–6.
15. Производные трихлорэтиламидов - новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий / Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, Т. 8, №1 (24), 2018, с. 106-114.
16. О механизме действия тиомочевины при электроосаждении никеля / Вягис Ю.К., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. // Защита металлов. – 1965. – Т.1. - №4. – с.359-366
17. Некоторые свойства электролитических осадков никеля и кобальта, полученных в присутствии тиомочевины / Вягис Ю.К., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. // Защита металлов. – 1965. – Т.1. – №5. – С.525-529.
18. О кинетике разложения тиомочевины при электроосаждении никеля / Вягис Ю.К., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. // Защита металлов. – 1966. Т.2. – №2. – С.201-205.

19. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ / Поулкаров Ю.М., Семенова З.В. // Электрохимия. – 1976. – Т.12. - №7. – С.1153-1156.
20. О состоянии серы в осадках никеля, полученных в присутствии серосодержащих добавок / Поулкаров Ю.М., Семенова З.В., Моисеев В.П. // Электрохимия. – 1976. – Т.12. - №7. – С.1157-1160.
21. Закономерности электроосаждения никелевых гальванопокрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок / Скнар, И. В., Скнар Ю. Е., Данилов Ф. И. // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С.156-159.
22. Использование добавок изотиуриониевых солей в технологии блестящего электрохимического никелирования / Иванова А.О., Сосновская Н.Г., Никонова В.С., Леванова Е.П. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2017. – Т7. – №4. – с. 136-141.
23. The effect of sulphur and carbon inclusions on the corrosion resistance of electrodeposited Ni-Fe alloy coatings / Kouncheva, M., Raichevski, G., Vitkova, S., & Prazak, M. // Surface and Coatings Technology, 1987. – №31(2). – p. 137–142.
24. Блестящие электрохимические покрытия / Ю. Ю. Матулис. – Вильнюс: Минтис, 1969. – 615 с.
25. R. V. Butkene and P. V. Motzkute // 19 Reap. konf. Electrochem. – Vilnius, 1983.
26. Sulfur and Saccharin Incorporation into Electrodeposited CoFe Alloys: Consequences for Magnetic and Corrosion Properties / J. George, J. Rantschler, D. Litvinov // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – №155. – p. 589–594.
27. Дубина Н.М., Эпштейн А.А. Электролит блестящего никелирования. Патент СССР 2069015/22-02. Бюл. 1982. №8.
28. Investigation of Elemental Sulfur Corrosion Mechanisms / H. Fang, D.young, S.Nesic // NACE International CORROSION 2011 Conference and EXPO, 2011. – №11398.

29. Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys/ J. Oudar, P. Marcus//J. Applications of Surface Science, 1979. – V.3. – №1. – p. 48-67.
30. The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy –II. Surface analysis by esca / P. Marcus, I. Olefjord, J. Oudar. // Corrosion Science. – 1984. – №24. – p. 269–278.
31. ESCA studies of Ni-25 at % Fe alloy. Dissolution and Passivation. / P. Marcus, Olefjord // Surface and interface analysis – 1982. – №4(1). – p. 269–278.
32. XPS-study of the passive film on nickel / P. Marcus, J. Oudar, I.Olefjord //Journal Microsc. Spectrosc. Electron – 1979. – №4. – p. 63–72.
33. Studies of the effect of sulfur on the passivation of nickel by auger electron spectroscopy and electron spectroscopy for chemical analysis / P. Marcus, J. Oudar, I.Olefjord // Mater. Sci. Eng. – 1980. – №42. – p.191 – 197.
34. Potential pH Diagrams for Sulfur and Oxygen adsorbed on Nickel in water at 25 and 300°C / P. Marcus, E. Protopopoff. // Journal of The Electrochemical Society. – 1993. – №140. – p. 1571–1575.
35. Electrochemical behavior of X80 pipeline ssteel in simulated Red Soil solutions with different pH / Liu Shuyun, Wang Shuaixing, Du Nan, Wang Liqiang, Xiao Jinhua // Journal of Chinese Society for Corrosion and protection. – 2015. – №35(1). – p.21-26.
36. Ushchapovskiy D.Y., Frolenkova S.V., Byk M.V., Linyucheva O.V., Motronyuk T.I., Klus V.V. Effect of saccharin on corrosion resistance of bright Ni coatings under conditions simulating a wet tropical climate // Materialstoday Proceedings.- 2019. – 6(2). - P. 171 – 177.
37. Badea G. E., Badea T. Electrochemical behavior of nickel in aqueous acetic acid solutions // Revue Roumaine de Chimie. – 2008. – P. 53(4). – P. 291–295.
38. Метрологическое обеспечение безопасности труда [Текст]. В 2 т. /Под ред. И. Х Сологяна. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 256 с.
39. Вредные химические вещества. [Текст]: Справ, изд. / А. Л. Бандман. Под ред. В. А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 595 с.

- 40.ДСП 173-96. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів
- 41.Безопасность производственных процес сов [Текст]: Справочник / С. В. Белов, В. Н. Бринза, Б. С. Векшин. Под общ. ред. С. В. Белова. – М.: Машиностроение, 1985.– 448 с.
- 42.Підлісна, О. А. Економічна частина магістерської дисертації: розроблення стартап-проекту : [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студентів спеціальності 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / О. А. Підлісна, Ю. В. Тюленєва ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 685,75 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 32 с.





## Додаток Б

### Специфікація устаткування, матеріалів і виробів

Позиція на схемі	Назва параметру	Середовище, місце відбору інформації	Граничне значення параметру	Місце монтажу	Назва та характеристика	Тип моделі	Кількість	Завод-виробник
УСТАТКУВАННЯ ТА ПРИЛАДИ								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-1	Температура	Електроліт, електролітична ванна	50...60 °С	Місцевий	Термоперетворювач опору платиновий НСХ 100П, діапазон вимірювання (-50)...60 °С, захисна арматура – сталь 08Х13, довжина монтажної частини 80 мм, діаметр захисної арматури 6 мм; інерційність 20; допустимий тиск $P_y = 0,4$ МПа; клас допуску 1.	ТСП-1288	1	НВО «Електро-термія», м. Луцьк
1-2	Температура	Електроліт, електролітична ванна	50...60 °С	Щит керування	Автоматичний показувальний і реєструвальний мікропроцесорний вторинний прилад; вхідні сигнали: 0...10 мВ, 0...100 мВ, 0...1 В, 0...5 мА, 4...20 мА; НСХ перетворювачів: термоелектричних – В, К, L, S, А-1; опору – 50П, 100П ( $W_{100}=1,385; 1,391$ ), 50М, 100М; 0-10 мГн, $\pm 10$ мГн (в комплекті з НП-П10); вихідні сигнали: $I_{вих} = 4...20$ мА, $P_{вих} = 20...100$ кПа в компл. з ЭП-1324, інтерфейс RS-485. Граничнодопустима основна похибка показань і перетворень 0,5 %, реєстрації, регулювання та сигналізації – 1 %	ДИСК-250	1	ЗАТ «Промышленная группа «Метран», м. Челябинськ
1-3	Температура	Електроліт, електролітична ванна	50...60 °С	Щит керування	Блок регульовальний електричний (комплекс АКЕЗР-2), пропорційно-інтегральний, вхідні сигнали: <i>аналогові</i> : 0...200 Ом (ТО – 2 входи), 0...50 мВ (ТП – 1 вхід), 0...5 мА (1 вхід), <i>дискретні</i> : 0 і 24 В (2 входи); $I_{вих} = 0...5$ мА	РП4-Т	1	ВО «Электроприбор», м. Чебоксари

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-4	Температура	Електроліт, електролітична ванна	50...60 °С	Місцевий	Підсилювач потужності тиристорний аналоговий для керування потужністю електронагрівників; забезпечує лінійне перетворення вхідного сигналу постійного струму 0...5 мА чи постійної напруги 0...10 В у вихідну потужність у режимі фазоімпульсного керування; $U_{жив} = 220/380$ В, 50/60 Гц, $W_{жив} \leq 9$ В.	У13Н	2	ВАТ «Московський завод теплової автоматики (МЗТА)», м. Москва
1-5	Температура	Електроліт, електролітична ванна	50...60 °С	Місцевий	Перетворювач нормувальний, вхідні сигнали: 0...5 мА, 4...20 мА, а також від ТП НСХ В, К, L, S, R та ТО НСХ 50П,100П, 50М, 100М; клас точності 0,4 (0,5) – залежно від діапазону вимірювання ТП, ТО; цифровий інтерфейс RS-485; $I_{вих} = 0...5$ ( 4...20 мА), $U_{вих} = 0...10$ В	П282	1	НВО «Електротермія», м. Луцьк
2-1	Рівень	Електроліт, електролітична ванна	0,7 м	Місцевий	Рівнемір буйковий з пневматичним вихідним сигналом; $P_{вих} = 0,02...0,1$ МПа; діапазон температур: (-50)...100°С діапазон вимірювання: від 0,02 до 1 м, клас точності 1	УБ-П	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
2-2	Рівень	Електроліт, електролітична ванна	0,7 м	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний, показувальний, реєструвальний зі станцією керування; граничнодопустима основна похибка 0,5 %; витрата повітря живлення 6,5 л/год; $P_{вх} = 0,02...0,1$ МПа; $P_{живл} = 140$ кПа	ФК 0071	2	АТ «Тизприбор», м. Москва
2-3	Рівень	Електроліт, електролітична ванна	0,7 м	Щит керування	Регулятор пневматичний, пропорційноінтегральний, (система СТАРТ); витрата повітря живлення 4,5 л/хв; $P_{вих} = 0,02...0,1$ МПа	ФР 0091	2	АТ «Тизприбор», м. Москва
2-4	Рівень	Електроліт, електролітична ванна	0,7 м	Місцевий	Механізм виконавчий мембранний пневматичний прямої дії з позиціонером ПП-1.25 і боковим дублером; $P_{живл} = 0, 25$ МПа; робоча хода штока (залежно від діаметра мембрани: 160, 200, 250, 320, 400, 500 мм) 10, 16, 25, 40, 60 мм	МИМ П ППХ 01	1	ВАТ «Прикарпатпром-арматура», м. Івано-Франківськ

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-5	Рівень	Електроліт, електролітична ванна	0,7 м	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний; граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; монтаж на Din-рейку; індикація вимірюваного параметра; інтерфейс RS-485; діапазон робочих температур $5...50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $P_{\text{вх}} = 0,02...0,1\text{ МПа}$ ; $I_{\text{вих}} = 0...5 (0...20\text{ мА}, 4...20\text{ мА})$ ; $P_{\text{мах}} = 400\text{ кПа}$ ; $P_{\text{жив}} = 140\text{ кПа}$	МТМ 4000PI-ДЗ	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Сіверодонецьк
2-6	Рівень	Електроліт, електролітична ванна	0,7 м	Місцевий	Перетворювач електропневматичний; граничнодопустима основна похибка $\pm 0,5$ ; $I_{\text{вх}} = 0...5\text{ мА}$ , $P_{\text{вих}} = 0,02...0,1\text{ МПа}$ ; $P_{\text{жив}} = 140\text{ кПа}$ ; діапазон робочих температур $(-30)...50\text{ }^{\circ}\text{C}$	МТМ 810		ТОВ НВП «Мікротерм», м. Сіверодонецьк
3-1	Рівень	Бак з електролітом з ванни уловлювання	0,5 м	Місцевий	Рівнемір буйковий з пневматичним вихідним сигналом; $P_{\text{вих}} = 0,02...0,1\text{ МПа}$ ; діапазон температур: $(-50)...100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; діапазон вимірювання: від 0,02 до 1 м, клас точності 1	УБ-П	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
3-2	Рівень	Бак з електролітом з ванни уловлювання	0,5 м	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний, показувальний, реєструвальний; граничнодопустима основна похибка 0,5 %; $P_{\text{вх}} = 0,02...0,1\text{ МПа}$ , $P_{\text{живл}} = 140\text{ кПа}$ ; витрата повітря живлення 6,5 л/год	ФК 0071	2	АТ «Тизприбор», м. Москва
3-3	Рівень	Бак з електролітом з ванни уловлювання	0,5 м	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний; граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; $P_{\text{вх}} = 0,02...0,1\text{ МПа}$ ; $I_{\text{вих}} = 0...5 (0...20\text{ мА}, 4...20\text{ мА})$ ; $P_{\text{мах}} = 400\text{ кПа}$ ; $P_{\text{жив}} = 140\text{ кПа}$ ; діапазон робочих температур $5...50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; монтаж на Din-рейку; індикація вимірюваного параметра; інтерфейс RS-485	МТМ 4000PI-ДЗ	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Сіверодонецьк

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4-1	Рівень	Бак з $H_2SO_4$	0,5 м	Місцевий	Рівнемір буйковий з пневматичним вихідним сигналом; $P_{вих} = 0,02 \dots 0,1$ МПа; діапазон температур: $(-50) \dots 100^\circ C$ діапазон вимірювання: від 0,02 до 1 м; клас точності 1	УБ-П	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
4-2	Рівень	Бак з $H_2SO_4$	0,5 м	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний, показувальний, реєструвальний; граничнодопустима основна похибка 0,5 %; $P_{вх} = 0,02 \dots 0,1$ МПа, $P_{живл} = 140$ кПа; витрата повітря живлення 6,5 л/год	ФК 0071	2	АТ «Тизприбор», м. Москва
4-3	Рівень	Бак з $H_2SO_4$	0,5 м	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний; $P_{вх} = 0,02 \dots 0,1$ МПа; $I_{вих} = 0 \dots 5$ (0...20 мА, 4...20 мА); граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; $P_{max} = 400$ кПа; $P_{жив} = 140$ кПа; діапазон робочих температур $5 \dots 50^\circ C$ ; монтаж на Din-рейку; індикація вимірюваного параметра; інтерфейс RS-485	МТМ 4000PI-ДЗ	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Сіверодонецьк
5-1	pH	Електроліт, електролітична ванна	4,5...5,5	Місцевий	Чутливий елемент pH-метра заглибного виконання зі скляними електродами ЭСП-31-06 і регулятором тиску РДС-1; глибина занурення 1600 мм; діапазон температур: $0 \dots 100^\circ C$ ; з тиском у діапазоні 0,025...0,6 МПа	ДПг-4М	1	Гомельський завод вимірювальних приладів, м. Гомель
5-2	pH	Електроліт, електролітична ванна	4,5...5,5	Місцевий	Перетворювач високоомний, $I_{вих} = 0 \dots 5$ мА (для $R_n > 200$ Ом); клас точності 1	П-215 М	2	Гомельський завод вимірювальних приладів, м. Гомель

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5-3	pH	Електроліт, електролітична ванна	4,5...5,5	Щит керування	Автоматичний показувальний і реєструвальний прилад, $I_{вх} = 0...5$ мА; основна похибка ( $y$ % від нормованого) $\pm 0,5$ ; кількість незалежних каналів вимірювання 3; напруга живлення 220 В; частота струму живлення 50 Гц; швидкодія 1, 2,5, 5, 10 с	A543	1	ЗАТ «Промышленная группа «Метран», м. Челябинськ
5-4	pH	Електроліт, електролітична ванна	4,5...5,5	Щит керування	Регулятор мікропроцесорний. Реалізує двота трипозиційне регулювання, а також пропорційний (П), пропорційно-інтегральний (ПІ), пропорційно-диференціальний (ПД) та пропорційно-інтегрально-диференціальний (ПІД) алгоритми регулювання з імпульсним або аналоговим виходами. Забезпечує корекцію за другим параметром. <i>Кількість входів:</i> аналогових – 2 (0...5 мА, 0(4)...20 мА, 0...10 В), максимальна похибка АЦП $\pm 0,2$ %; <i>кількість виходів:</i> дискретних або імпульсних – 4 (транзисторний ключ ВК – відкритий ключ або релейний вихід на напругу 220 В і струм 8 А), аналогових – 1 (0...5 мА, 0(4)...20 мА), максимальна похибка ЦАП $\pm 0,5$ %	МК-21	1	Підприємство «МІКРОЛ», м. Івано-Франківськ
5-5	pH	Електроліт, електролітична ванна	4,5...5,5	Місцевий	Перетворювач електропневматичний; граничнодопустима основна похибка $\pm 0,5$ ; ; діапазон робочих температур (-30)...50°C; $I_{вх} = 0...5$ мА, $P_{внх} = 0,02...0,1$ МПа $P_{жив} = 140$ кПа	МТМ 810	2	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Сіверодонецьк
5-6	pH	Електроліт, електролітична ванна	4,5...5,5	Місцевий	Механізм виконавчий мембранний пневматичний прямої дії з позиціонером ПП-1.25 і боковим дублером; робоча хода штока (залежно від діаметра мембрани: 160, 200, 250, 320, 400, 500 мм) 10, 16, 25, 40, 60 мм; $P_{живл} = 0,25$ МПа	МІМ П ПІХ 01	1	ВАТ «Прикарпатпром-арматура», м. Івано-Франківськ

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6-1	Сила струму та напруга	Електролітична ванна	$I=524 \text{ A}$ , $U = 1,7 \text{ B}$	Місцевий	Агрегат випрямний для гальванічних ванн; режими роботи: автоматична стабілізація вихідної напруги; автоматична стабілізація вихідного струму; автоматична стабілізація густини струму; ручне регулювання без стабілізації; точність автоматичної стабілізації напруги і струму $\pm 3 \%$ , густини струму $\pm 6 \%$ ; $U_{\text{жив}} = 380 \text{ B}$ , $U_{\text{max}} = 12 \text{ B}$ , $I_{\text{max}} = 200 \text{ A}$	ТЕІ-800/12Т	1	ЗАТ МДК «ЕЛАРП» м. Москва
6-2	Сила струму та напруга	Електролітична ванна	$I=524 \text{ A}$ , $U = 1,7 \text{ B}$	Щит керування	Пульст дистанційного керування для випрямного агрегату ТЕІ-800/12Т	ПДУ ТЕ1	1	ЗАТ МДК «ЕЛАРП» м. Москва
<b>ЕЛЕКТРОАПАРАТИ</b>								
HL1, HL2				Місцевий	Лампа сигнальна світлодіодна із жовтим індикатором, $U_{\text{жив}} = 220\text{В}$ , 50/60 Гц, $d = 27 \text{ мм}$ , сила світла 20 мКд	СКЛ-11-Ж-2-220	2	ВАТ «Кашинский завод электроаппаратуры», м. Москва
МП1	-	-	-	Місцевий	Пускач магнітний безконтактний <b>нереверсивний</b> з тепловим реле РТТ-326 136-160А, кнопками «ПУСК» і «СТОП» для керування трифазними асинхронними електродвигунами з короткозамкнутим ротором; номінальний робочий струм 160 А; додаткові контакти: 2 н. р. і 2 н. з.; номінальна робоча напруга 220, 380, 660 В, номінальна потужність 45 кВт; можуть застосовуватись у схемах із мікропроцесорною технікою	ПМ12-160210 У2 В	2	ВАТ «Кашинский завод электроаппаратуры», м. Москва
SA1				Місцевий	<b>Кнопка запобіжного вимикання</b> ; номінальна робоча напруга: змінна (частота 50/60 Гц) 660 В, постійна – 440 В, номінальний тепловий струм – 10 А	КМЕ-5111 УЗ	2	ТОВ «Кам'янець-Подільський електро-механічний завод»