

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Мухіна Людмила Василівна

УДК 621.9.025.77

**ТЕХНОЛОГІЯ ХІМІЧНОГО НАНЕСЕННЯ НІКЕЛЕВОГО ПОКРИТТЯ
ІЗ ЗАДАНОЮ МОРФОЛОГІЄЮ ПОВЕРХНІ НА СИНТЕТИЧНІ
АЛМАЗИ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
м. Харків, проректор з науково-педагогічної
роботи

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Тошинський Володимир Ілліч,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
м. Харків, завідувач кафедри автоматизації
хіміко-технологічних систем і екологічного
моніторингу

кандидат технічних наук, доцент
Суворін Олександр Вікторович,
Северодонецький технологічний інститут
Східноукраїнського національного
Університета ім. В.Даля, м. Северодонецьк,
завідувач кафедри технології неорганічних
речовин та екології

Захист відбудеться “20” березня 2008 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”

Автореферат розісланий “18” лютого 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Потреба машинобудівної галузі промисловості України в синтетичних алмазах становить приблизно 100 млн. карат на рік, з них більше 1 млн. карат це нікельовані синтетичні алмази. Останнім часом збільшується попит в нікельованих синтетичних алмазах, використання яких забезпечує високу працездатність алмазно-абразивного інструменту. В Україні технології нанесення нікелевого покриття із заданою морфологією поверхні на синтетичні алмази не існує, тому виробники алмазно-абразивного інструменту змушені закуповувати нікельовані синтетичні алмази за кордоном.

Аналіз літературних джерел показав відсутність даних, щодо технології нанесення нікелевого покриття, яке має задану морфологію, а також методів його оцінки, що ускладнює контроль якості остатнього та прогнозування експлуатаційних властивостей інструменту виготовленого при використанні металізованих матеріалів. Визначення показників, які характеризують поверхню нікелевого покриття, їх критеріїв та методик оцінювання, дозволить розробити технологію нанесення нікелевого покриття із заданою морфологією на синтетичні алмази.

Таким чином, визначення технологічних параметрів нанесення нікелевого покриття та показників, які характеризують його морфологію є актуальною задачею підвищення робочих характеристик вітчизняного алмазно-абразивного інструменту.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХПІ”, пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за планами Міністерства освіти і науки України “Теоретичні основи, кінетика, механізм окислювальних і відновлювальних процесів” (№ Д. Р. 0106U001498) та виконанням досліджень за господарчим договором “Розробка методу нанесення нікелевого покриття на штучні алмази” (ПФ “СІТ”, м. Харків) в яких здобувач приймав безпосередню участь.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розробка технології хімічного нанесення нікелевого покриття із заданою морфологією на синтетичні алмази.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- провести теоретичне обґрунтування можливих стадій процесу нанесення металевого нікелю на поверхню синтетичних алмазів;
- установити основні закономірності процесу реагентної підготовки поверхні синтетичних алмазів та можливість провадження її без застосування дорогіших металів, підібрати оптимальні умови та реагенти проведення цього процесу;
- повести термодинамічну оцінку процесу відновлення металевого нікелю з розчину його солі та обґрунтувати хімізм процесу;

– підібрати реагенти для розчину нікелювання та умови проведення відновлення нікелю на поверхні синтетичних алмазів;

– установити вплив технологічних параметрів процесу відновлення нікелю на поверхні синтетичних алмазів на показники нікелевого покриття;

– запропонувати апаратно-технологічне оформлення та основне обладнання процесу нанесення металевго нікелю на поверхню синтетичних алмазів.

Об'єкт дослідження – технологія нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів хімічним способом.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси, які протікають при відновленні металевго нікелю з розчинів його солей та нанесенні металевго покриття на поверхню синтетичних алмазів.

Методи дослідження. Дослідження процесів, які протікають при відновленні нікелю з розчинів його солі проводили за допомогою рН–метрії та редоксиметрії. Концентрацію реагентів у розчинах визначали за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії, комплексометрії, титраметрії та гравіметричного методів. Фазовий склад отриманого нікелевого покриття визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН–3М та на лазерному мас-спектрометрі. Морфологічні показники отриманого нікелевого покриття визначали за допомогою методів оптичної та електронної мікроскопії, при використанні оптичних мікроскопів типу “МБС – 9” і “МІК – 8” та електронного мікроскопу типа “РЕМ 100У”. Обробку даних проводили за допомогою програми Helicon Focus. Статистична обробка експериментальних даних проводилась за допомогою методів математичної статистики при використанні комп'ютерної програми Statistika 6.0.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Теоретично обгрунтована стадійність процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів. Установлено, що процес включає стадію очистки, активації та нанесення нікелевого шару на поверхню синтетичних алмазів.

2. Експериментально встановлена залежність суцільності шару нікелю на поверхні синтетичних алмазів від ступеня очистки останньої та обгрунтована доцільність застосування для цього процесу нітратної кислоти.

3. Теоретично обгрунтовано, що процес активації поверхні синтетичних алмазів можливо проводити без застосування солей дорогоцінних металів. Експериментально встановлена можливість нанесення як активатора поверхні алмазів – шару металевго нікелю, формування якого відбувається з розчину солі нікелю за рахунок обробки поверхні синтетичних алмазів плавом гіпофосфіту натрію.

4. Термодинамічно обгрунтовано та експериментально підтверджено, що продуктами процесу відновлення нікелю до металу з розчинів його солей за

допомогою гіпофосфіту натрію є нікель, фосфіт та водень, а утворення фосфату та фосфору неможливо.

5. Вперше з'ясовано вплив аніонів солей нікелю (NO_3 , SO_4^2 , Cl , CH_3COO) та встановлена залежність швидкості процесу відновлення нікелю від окислювальної здатності аніону солі нікелю. Запропоновано математичну залежність, яка дозволяє прогнозувати час відновлення нікелю при застосуванні будь-якої солі нікелю.

6. Вперше експериментально встановлена розчинність в системах $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ та виявлено, що на розчинність компонентів впливають буферні властивості ацетат-іону в кислому середовищі та утворення аміакатів у лужному.

7. Уперше експериментально виявлено залежність розміру часток мікрорельєфу від концентрації аміаку у розчині нікелювання та встановлена можливість регулювання розміру часток мікрорельєфу нікелевого покриття, нанесеного на поверхню алмазів у межах 0,1–5 мкм.

Практичне значення отриманих результатів. На підставі проведених досліджень запропоновано технологію хімічного нікелювання синтетичних алмазів, яка має продуктивність у два рази вищу, ніж існуючі аналоги. Установлені оптимальні значення технологічних параметрів процесу очистки поверхні синтетичних алмазів за допомогою нітратної кислоти. Запропоновано використовувати в процесі активації поверхні синтетичних алмазів плав гіпофосфіту натрію та розчин ацетату нікелю. Виявлені оптимальні технологічні параметри процесу відновлення нікелю при застосуванні висококонцентрованих по нікелю ацетатних розчинів.

Приведений математичний опис процесу хімічного нікелювання синтетичних алмазів може бути використаний для розрахунків оптимальних умов проведення процесу в промислових умовах, для створення ефективного алмазно-абразивного інструменту.

Для практичної реалізації винайдені технології розроблено нормативну документацію: ТУ У 31211498.025-2005 “Покрытие никелевое”; ТУ У 31211498.026-2005 “Покрытие никелевое на сверхтвердых материалах”; ТУ У 31211498.027-2005 “Покрытие никелево-медное”.

Технологію нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів впроваджено на ПФ “СІТ” (м. Харків), ТОВ “Інстайл” (м. Полтава), ПП “Черников” (м. Полтава). У промислових умовах вироблено партію нікелюваних синтетичних алмазів у кількості 200 тис. карат. Економічний ефект від впровадження дорівнює близько 12 грн/1 тис. карат. Результати впровадження показали економічну доцільність запропонованої технології.

Результати роботи використано в навчальному процесі для проведення лабораторного практикуму курсу “Виробництва неорганічного синтезу” на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХПІ”.

Особистий внесок здобувача. Усі положення дисертаційної роботи, які винесено до захисту, отримано безпосередньо здобувачем. Серед них: постановка задач та експериментальні дослідження впливу технологічних параметрів на процес відновлення нікелю, нанесення та морфологію нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів; отримання математичних моделей; дослідження розчинності багатоконпонентних сольових систем, що використовують у процесі нікелювання; розроблення технології хімічного нікелювання поверхні синтетичних алмазів та конструкції основного апарату. За участі здобувача розроблено технічні умови та регламент виробництва нікелевого покриття із заданою морфологією на синтетичних алмазах; вироблено промислову партію продукції; сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на: Третій Міжнародній науковій конференції “Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки” (м. Чернівці, 2004 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (м. Черкаси, 2004 р.); конференції “Экологический мониторинг промышленных предприятий и его законодательное и материальное обеспечение” (м. Київ, 2006 р.); П’ятій Міжнародній науковій конференції “Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки” (м. Чернівці, 2006 р.); XIV міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2006 р.); V міжнародній науково-практичній конференції “Динаміка наукових досліджень – 2006” (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин, з міжнародною участю “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (м. Дніпропетровськ, 2006 р.). У повному обсязі результати роботи було розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХПІ” (2004 – 2007 рр.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 13 праць, серед яких 5 статей у фахових виданнях ВАК України, 2 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, 15 додатків. Повний обсяг дисертації складає 250 сторінок, 63 ілюстрації, 25 таблиць за текстом та 6 таблиць на 6 сторінках, 15 додатків на 66 сторінках, 160 найменувань використаних джерел на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів; поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто основні види та характеристики абразивних матеріалів, які використовують при виготовленні інструменту. Встановлено, що синтетичні алмази є репрезентативними представниками абразивних матеріалів. Показано, що одним із суттєвих факторів підвищення ефективності роботи алмазно-абразивного інструменту є застосування металізованих алмазних порошків, а в якості металу для нанесення покриття найкращим є нікель. З'ясовано, що з точки зору апаратного оформлення оптимальним є хімічний спосіб металізації, який полягає у відновленні металевого нікелю з розчину його солі за допомогою відновника.

Проведено аналіз стадій процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів. Установлено, що фактично не існує наукового обґрунтування стадій процесу металізації поверхні синтетичних алмазів. Показано, що всі рецепти нікелювання побудовано на основі експериментальних досліджень, тому при застосуванні існуючих технологій нікелювання отримують покриття, яке містить 5–14 %мас. елементного фосфору, який надає металу високотемпературну крихкість, тобто призводить до зниження пластичності металу при температурах вище 773 К.

У результаті аналізу літературних даних, щодо характеристик нікелевого покриття з'ясовано, що фактично не існує більш-менш стандартизованих показників останнього, а ті що застосовуються при визначення морфології носять описовий характер.

Таким чином, визначено напрямки наукових досліджень дисертаційної роботи – теоретично обґрунтувати стадійність процесу нікелювання; підібрати речовини для очистки та активації поверхні синтетичних алмазів; провести термодинамічну оцінку можливості протікання процесу відновлення нікелю з розчину його солі за допомогою відновника – натрію гіпофосфіту та визначити хімізм цього процесу; установити вплив аніонів солей нікелю на процес відновлення нікелю та визначити оптимальний склад розчину нікелювання; запропонувати показники морфології нікелевого покриття; дослідити вплив технологічних параметрів на характеристики нікелевого покриття та розробити хімічну технологію нікелювання поверхні синтетичних алмазів, яка дозволить отримувати покриття із заданою морфологією.

У другому розділі наведено результати теоретичного обґрунтування стадійності процесу нікелювання та фізико-хімічних основ процесів очистки, активації поверхні синтетичних алмазів та нанесення нікелевого покриття на їх поверхню.

Дослідження теоретичних основ процесу очистки поверхні синтетичних алмазів дозволили запропонувати класифікацію способів очистки поверхні, що металізують: із використанням лужних або окиснювальних реагентів, або із використанням органічних сполук. На основі запропонованої класифікації обрано речовини для дослідження процесу очистки: з першої групи – розчини соди та гідроксиду натрію, з другої – розчини H_2SO_4 , HCl та HNO_3 , з третьої – ПАВ “Triton”.

Дослідження теоретичних основ процесу активації показали, що цей процес полягає у формуванні на поверхні синтетичних алмазів шару металу, який каталізує осадження нікелю саме на ній. Процес активації у промисловості провадять за допомогою хлористого паладію, однак встановлено, що практично любий метал нанесений на поверхню алмазів сприяє осадженню покриття, тому запропоновано наносити шар металевого нікелю генеруючи його формування з розчину солі нікелю за допомогою речовин, що мають сильні відновні властивості. Установлено, що при нанесенні каталізуючого шару металевого нікелю, процес активації складається з двох стадій – нанесення на поверхню алмазів речовини, що має відновні властивості та формування нікелевого шару з розчину, що містить сіль нікелю. Для експериментальних досліджень на стадії нанесення на поверхню алмазів речовини з відновними властивостями, обрано сполуки, які виявляють сильні відновні властивості не містять токсичних та дорогі елементів – NaH_2PO_2 , NaH_2PO_3 , NaNO_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. З'ясовано, що можливо використання, як розчинів так і плавів обраних речовин.

Дослідження теоретичних основ процесу нанесення нікелевого покриття показало, що процес відновлення нікелю визначається можливістю взаємодії між нікель-іоном та іонами відновника – гіпофосфіт-іонами. Встановлено, що процес відновлення має різний хімізм перебігу в кислих та лужних розчинах нікелювання. В лужних розчинах додають для регулювання рН аміак, який утворює з нікель-іонами нікель-амонійні комплекси з яких відбувається відновлення. Термодинамічно показано, що продуктами процесу відновлення, як у лужних, так і в кислих розчинах є металевий нікель, фосфіт-іон та газоподібний водень, а утворення фосфату, фосфору та фосфіну – малоімовірне.

Запропоновано використовувати для визначення суцільності покриття – долю поверхні синтетичних алмазів покрити нікелем та ступінь утримання нікелю на поверхні синтетичних алмазів при прикладанні стираючого навантаження. Для визначення морфології нікелевого покриття запропоновано використовувати дендритність (характеризує геометричну структуру наростів) та ущільненість (характеризує розташування дендритів на поверхні покриття).

У третьому розділі приведено результати експериментальних досліджень процесу очистки поверхні синтетичних алмазів за допомогою розчинів NaOH , NaHCO_3 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 та ПАВ “Triton”. У результаті досліджень встановлено (табл. 1), що найбільша доля поверхні покрити нікелем та ступінь утримання

нікелю отримано при обробці поверхні алмазів розчинами HCl та HNO₃. З огляду на експлуатаційні характеристики та безпеку життєдіяльності, оптимальним є застосування нітратної кислоти.

Таблиця 1.

Результати дослідження методів очистки поверхні синтетичних алмазів

Реагент	Масова концентрація, %	Температура обробки, К	Доля поверхні алмазів покрита нікелем, %*	Ступінь утримання нікелю на поверхні алмазів, %
без очищування	–	–	92,5	97,6
NaOH	40	373	99,6	93
NaHCO ₃	45	373	94	100
H ₂ SO ₄	45	333	99,2	100
HCl	12	333	100	100
HNO ₃	54	356	100	100
ПАВ	3	313	93	91

*активування – PdCl₂ (0,1 г/л); розчин нікелювання: нікель хлористий – 50 г/л, натрій ацетат – 25 г/л, аміачна вода до pH 10, натрію гіпофосфіт – 65 г/л, температура 348 – 358 К.

Встановлено, що для отримання доли поверхні синтетичних алмазів покритої нікелем та ступеня утримання нікелю на поверхні синтетичних алмазів, які наближаються до 100 %, необхідно проводити очистку у HNO₃ з масовою концентрацією не меншою 54 %, при температурі не нижче 356 К на протязі 20 хв.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень активації поверхні синтетичних алмазів, яка складається з нанесення на поверхню речовини, що має відновні властивості та формуванні нікелевого шару з розчину солі нікелю.

Дослідження процесу формування на поверхні синтетичних алмазів шару нікелю за допомогою розчинів і плавів відновників NaH₂PO₂, NaH₂PO₃, NaNO₂, (NH₂)₂CO, при використанні стандартного розчину нікелювання, що містить хлористий нікель показали (табл. 2), що найменший час процесу та найбільші доля поверхні алмазів покрита нікелем і ступінь утримання нікелю отримано у результаті обробки поверхні плавом гіпофосфіту натрію при температурі утворення плаву – 363 К.

Експериментальні дослідження процесу формування нікелевого шару за допомогою плаву гіпофосфіту натрію, при використанні розчину нікелювання з хлористим нікелем, показали, що доля поверхні алмазів покрита нікелем та ступінь утримання нікелю залежать від співвідношення гіпофосфіт-іон:алмаз (моль/м²) та співвідношення гіпофосфіт-іон:нікель-іон (моль/моль). З'ясовано, що окрім доли поверхні алмазів покритої нікелем та ступеня утримання нікелю, кількість реагентів визначає ступінь відновлення нікелю та ступінь його використання. Найбільші долю поверхні алмазів покрити нікелем, ступінь утримання нікелю та ступінь відновлення і використання нікелю досягаються при співвідношеннях

гіпофосфіт-іон:алмаз – 0,75–1 моль/м² та гіпофосфіт-іон:нікель-іон – 0,3–0,5 моль/моль, як у кислих, так і у лужних розчинах нікелювання.

Таблиця 2.

Результати дослідження методів активації поверхні синтетичних алмазів

Реагент	Концентрація, г/л	Температура обробки, К	Час процесу, хв	Доля поверхні алмазів покриті нікелем, %*	Ступінь утримання нікелю на поверхні алмазів, %
pH = 5					
без обробки	-	355	35	71,6	96
PdCl ₂	0,1	348	21	84	99
NaH ₂ PO ₃	800	355	32	74,9	96,3
	плав	365	27	77	97,8
NaH ₂ PO ₂	800	355	25	77,8	98
	плав	363	22	79	98,6
NaNO ₂	800	355	33	73,4	97,1
(NH ₂) ₂ CO	800	355	32	73,4	97,6
	плав	403	30	76	97,9
pH = 10					
без обробки	-	355	33	86	97
PdCl ₂	0,1	348	15	99,1	99,8
NaH ₂ PO ₃	800	348	26	91,9	97,8
	плав	363	23	97,3	98,8
NaH ₂ PO ₂	800	348	25	96,8	98,3
	плав	363	17	99	99,6
NaNO ₂	800	355	28	91,4	96,3
(NH ₂) ₂ CO	800	355	27	91	96,9
	плав	393	26	96	98,9

*очистка – HNO₃ (54% мас., 20 хв, 356 К); розчин нікелювання – pH = 5: нікель хлористий – 50 г/л, натрій ацетат – 25 г/л, сірчана кислота до pH 5, натрію гіпофосфіт NaH₂PO₂ – 65 г/л, температура 355 – 365 К; – pH = 10: нікель хлористий – 50 г/л, натрій ацетат – 25 г/л, аміачна вода до pH 10, натрію гіпофосфіт – 65 г/л, температура 348 – 358 К.

Найвищі значення перерахованих вище показників забезпечуються при температурі процесу 355–356 К для розчинів нікелювання з pH = 5 та при температурі 333–347 К для розчинів нікелювання з pH = 10.

У п'ятому розділі приведено результати дослідження складу розчину нікелювання та дослідження стадії збільшення товщини нікелевого шару на поверхні синтетичних алмазів. Установлено, що стадія збільшення товщини нікелевого шару зумовлює морфологію нікелевого покриття, для визначення якої запропоновано використовувати такі показники покриття, як дендритність (визначають розраховуючи відношення між висотою дендритів h , товщиною основи дендритів $S_{\text{низ}}$, товщиною вершини дендритів $S_{\text{верх}}$) та ущільненість (визначають розраховуючи відстані між осями сусідніх дендритів). Встановлено, що оптимальна

дендритність характеризується відношенням $h/S_{\text{низ}} = 1$, $S_{\text{верх}}/S_{\text{низ}} = 1/2-1/3$ та $h/S_{\text{низ}} = 1/2-1/3$, $S_{\text{верх}}/S_{\text{низ}} = 1$, а оптимальна ущільненість відстанню між осями 5–9 мкм.

При дослідженні складу розчину нікелювання встановлено вплив аніонів солей нікелю (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^-) на час осадження нікелевого покриття та долю поверхні алмазів покрити нікелем. З'ясовано, що час процесу залежать від рН та окиснювально-відновного потенціалу розчину солі нікелю. На основі отриманих експериментальних даних розроблено математичну модель (1), яка дозволяє спрогнозувати час осадження нікелю при застосуванні будь-якої солі нікелю в інтервалі рН = 4–8 та ОРР (окиснювально-відновний потенціал) = 50–300 мВ:

$$t = 0,0457 \cdot (449 - \text{ОРР}) \cdot (9,72 - \text{рН}) - 16,21 \quad (1)$$

де t – час процесу, хв.

Установлено, що найшвидше процес осадження нікелю протікає при застосуванні ацетатних розчинів: 22 хв – для розчинів з рН = 5 та 15 хв – для розчинів з рН = 10. При проведенні нікелювання з розчинів інших солей: 33–50 хв – для розчинів з рН = 5 та 22–33 хв – для розчинів з рН = 10. Відповідно і доля поверхні покрити нікелем при застосуванні ацетатних розчинів має найвищі значення – 86,65 % для розчинів з рН = 5 (при застосуванні інших солей не перевищувала 79,6 %) та 98,8 % для розчинів з рН = 10 (при застосуванні інших солей не перевищувала 93 %).

Наведено результати експериментальних досліджень сумісного впливу ацетат-іону та іонів інших солей нікелю: NiSO_4 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на час процесу та показники покриття. Дослідження проводили при співвідношеннях $\text{Ni}^{2+}:\text{CH}_3\text{COO}^- = 1,05-1,25$ моль/моль, характерного для розчинів нікелювання, у яких застосовують ацетат натрію в якості буферу та 1,9–2 моль/моль, що відповідає вмісту ацетат-іону в ацетаті нікелю. З'ясовано, що збільшення концентрації ацетат-іону прискорює процес нікелювання. Так, для розчинів нікелювання з рН = 5 час процесу в хлористому, сірчаноокислому і азотнокислому розчинах знизився у 1,17–1,18, а для розчинів нікелювання з рН = 10 у 1,28–1,32 рази. Показано, що збільшення концентрації ацетат-іону сприяє збільшенню долі поверхні синтетичних алмазів покритої нікелем. Так, при застосуванні розчинів нікелювання з рН = 5, які містять NiCl_2 доля поверхні збільшилася з 80,1 до 85,3 %, розчинів з NiSO_4 – з 80 до 83,1 %, а для розчинів з $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – з 76 до 78 %. При застосуванні розчинів нікелювання з рН = 10, які містять NiCl_2 доля поверхні збільшилася з 94,5 до 98,3 %, розчинів з NiSO_4 – з 93,55 до 97,98 %, а для розчинів з $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – з 89 до 91 %. Запропоновано застосування ацетату нікелю в якості солі нікелю для розчинів нікелювання на стадії формування нікелевого шару та на стадії збільшення його товщини. Також показано, що технологічно доцільним є застосування лужних розчинів нікелювання (рН = 10, регулюють аміачною водою).

Приведені результати дослідження розчинності ацетату нікелю при температурі 293 – 363 К. Установлено, що при цих умовах концентрація ацетату нікелю не знижується нижче 100 г/л та не підвищується вище 400 г/л.

Наведені результати дослідження кінетики процесу нанесення нікелю з розчину ацетату нікелю на стадіях формування нікелевого шару та збільшення його товщини при застосуванні розчинів нікелювання з $\text{pH} = 10$. Встановлено, що процес відновлення нікелю, як на стадії формування нікелевого шару так і на стадії збільшення його товщини, складається з двох послідовних процесів. З'ясовано, що на стадії формування нікелевого шару, перший процес – це відновлення нікелю за рахунок гіпофосфіт-іонів, а другий – за рахунок фосфору гідрофосфіну та водню. Встановлено, що підвищення температури інтенсифікує як перший, так і другий процеси. Так (рис. 1), при температурі 333 К за перші 5 хв осаджується з розчину 60 % нікелю, при температурі 343 К – 65 %, а при температурі 353 К – 80 %. Для другого процесу збільшення температури призводить до більш раннього його початку – при 333 К на 35 хв, а при 353 К – на 7 хв.

У результаті дослідження кінетики процесу нанесення нікелю на стадії збільшення товщини нікелевого шару встановлено, що на відміну від стадії формування нікелевого шару, збільшення температури практично не впливає на закінчення процесу, а впливає лише на його інтенсивність. Так (рис. 2), час процесу при температурі 333 К становив 24 хв, але за перші 10 хв з розчину осаджувалося 65 %. При температурах 343 К и 353 К процес осадження тривав 17 хв, а з розчину за перші 10 хв осаджувалося 70 та 80 % нікелю відповідно.

На стадії збільшення товщини з'ясовано, що збільшення концентрації відновника – гіпофосфіту натрію інтенсифікує процес відновлення нікелю. Так, при проведенні процесу при 333 К та концентрації NaH_2PO_2 65 г/л за перші 5 хв осаджується з розчину 60 % нікелю, а при концентрації 200 г/л і при тій же температурі – 73

%. Збільшення концентрації відновника також призводить до інтенсифікації початку другого процесу – при 65 г/л він починається на 35 хв, а при 200 г/л – на 8 хв. Рекомендовано вносити відновник у розчин нікелювання в сухому вигляді порційно – 2–3 г з періодичністю 1–2 хв.

На основі експериментальних даних розроблено математичну модель процесу відновлення нікелю з ацетатного розчину з $pH = 10$, яка у температурному інтервалі 333–353 К адекватно описує цей процес і на стадії формування нікелевого шару, при співвідношенні $H_2PO_2^- : Ni^{2+} = 0,3-0,5$ моль/моль, і на стадії збільшення його товщини, при співвідношенні $H_2PO_2^- : Ni^{2+} = 2,3-5,4$ моль/моль (2):

(2)

де Δm – загальна кількість осадженого нікелю, %;

τ – час перебігу процесу, хв;

Δm_1 , Δm_2 – кількість осадженого нікелю при проходженні першого та другого процесів відповідно, %;

a – час індукційного періоду другого процесу, хв;

τ_1 , τ_2 – тривалість першого та другого процесів відповідно, хв.

Приведені результати дослідження впливу технологічних параметрів на показники процесу нікелювання та нікелеве покриття на стадії збільшення товщини нікелевого шару. Для більш повної характеристики процесу запропоновано використовувати ще такий показник, як доля агломератів нікельованих синтетичних алмазів, що показує відношення кількості агломерованих нікельованих алмазів (які утворилися у процесі) до всієї маси нікельованих алмазів.

Установлено, що 100% поверхні покритої нікелем та утриманні нікелю на поверхні алмазів, при мінімальній кількості агломератів та оптимальній дендритності і ущільненості можна отримати при концентрації ацетату нікелю на рівні 250–300 г/л та температурі 323–333 К.

З'ясовано, що причиною зміни поглинаючої здатності нікелевого покриття (у білому світлі визначає колір покриття), що отримують з лужних розчинів є концентрація аміаку, який використовують для регулювання pH розчинів. Установлено, що поглинаюча здатність покриття визначається розміром часток мікрорельєфу останнього на розмір якого і впливає кількість аміаку, що вноситься у розчин. Так, покриття з поглинаючою здатністю 10–15 % має розміри часток мікрорельєфу близько 5 мкм (рис. 3) та отримане при співвідношенні $NH_3 : Ni^{2+}$ менше або дорівнює 2 моль/моль. Покриття з поглинаючою здатністю близько 90% має розмір часток мікрорельєфу близько 0,1 мкм та отримане при співвідношення

більше або дорівнює 3 моль/моль. При співвідношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+}$ більше 3 моль/моль розмір часток мікрорельєфу не змінюється. Нікелеве покриття отримане при співвідношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+} = 2\div 3$ іоль/моль характеризується зміною розміру часток мікрорельєфу від 5 до 0,1 мкм та відповідно зміною поглинаючої здатності 15–85 %. З'ясовано, що при співвідношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+}$ менше 2 моль/моль ступінь використання нікелю знижується до 90 %. Оптимальну дендритність та ущільненість покриття набуває при співвідношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+}$ більше 2 моль/моль. Отже, встановлено, що в залежності від необхідної поглинаючої здатності покриття, оптимальним є співвідношення $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+} = 2\div 3$ іоль/моль.

Дослідження впливу гідродинамічних режимів (швидкості перемішування та щільності завантаження) на показники покриття та процесу показали, що при швидкості перемішування менше 120 об/хв доля агломератів становить 2,5 % від маси нікельованих алмазів (при 100 % поверхні алмазів покритої нікелем), а при швидкості перемішування більше ніж 120 об/хв доля агломератів знижується до нуля, а доля поверхні покрита нікелем, знижується до 97 % за рахунок стирання покриття з поверхні алмазів іншими алмазами. Установлена оптимальна швидкість на рівні 120 – 130 об/хв. При дослідженні щільності завантаження, з'ясовано, що при збільшенні цього параметру вище 0,3 кг/л доля поверхні синтетичних алмазів покрита нікелем знижується з 100 до 98,4 %, а при зниженні, менше 0,2 кг/л, значно падає продуктивність процесу, тому встановлена оптимальна щільність завантаження на рівні 0,2–0,3 кг/л.

Таким чином, на основі проведених досліджень отримано дані, які дозволили запропонувати технологію нікелювання поверхні синтетичних алмазів, а також обрати основне обладнання.

У шостому розділі приведені результати промислових випробувань хімічної технології нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів та обрано основне обладнання.

Нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів у промислових умовах підтвердили дані отримані при проведенні досліджень у лабораторних умовах. При цьому результати мас-спектрального аналізу нікелевого

покриття показали, що вміст металевого нікелю в покритті становить 99,2 % та сила відриву нікелевого покриття від поверхні – 4 кН/м². Адгезійні властивості нікелевого покриття визначались методом нерівномірного відриву покриття від полікристалу синтетичного алмазу.

Запропоновано процес нікелювання провадити в апараті, який має особливу конструкцією дна та оснащено механічною мішалкою особливої конструкції. Апарат обладнано системою відводу газів, отже, у запропонованому технології хімічного нікелювання поверхні синтетичних алмазів виключається попадання шкідливих газів у навколишнє середовище та передбачається замкнутий цикл за рідкими потоками.

На рис 3. представлено апаратно-технологічне оформлення виробництва

нікелевого покриття, яка складається з трьох послідовних стадій: стадія очистки синтетичних алмазів, де шляхом обробки у розчині нітратної кислоти відбувається видалення забруднень з їх поверхні; стадія активації, яку проводять шляхом формування нікелевого шару на поверхні синтетичних алмазів за рахунок нанесеного на неї плаву гіпофосфіту натрію (процес ведуть у лужному розчині, який містить ацетат нікелю); стадію збільшення товщини нікелевого шару, яку проводять також застосовуючи лужний розчин, який містить ацетат нікелю. На стадії збільшення товщини нікелевого шару відновник – гіпофосфіт натрію подають у сухому вигляді порційно – 2–3 г, кожні 1–2 хв. Слабкий розчин азотної кислоти, який утворюється при промиванні алмазів на стадії очистки їх поверхні та газоподібний аміак зі стадій формування нікелевого шару і збільшення його товщини спрямовуються у відділення абсорбції, де відбувається утворення нітрату амонію. Розчин, що залишився після нікелювання, який містить ацетат амонію та фосфат натрію, спрямовується на утилізацію де відбувається його упарювання з додаванням гідрооксиду натрію і отриманням фосфату натрію та ацетату амонію. Газоподібний водень, який також утворюється на стадії формування нікелевого шару та збільшення його товщини відводиться у вентиляційну систему.

На підставі розрахунку матеріального балансу апаратно-технологічного

оформлення процесу нікелювання поверхні синтетичних алмазів та основного обладнання, розраховано техніко-економічні показники – при потужності виробництва 2,2 млн. карат на рік та затратах на обладнання 17,2 тис. грн, прибуток становить 86,2 тис. грн на рік, що в 1,3 рази більше ніж при застосуванні стандартної технології нікелювання синтетичних алмазів.

У додатках приведено характеристики зернистостей та марок синтетичних алмазів, а також галузі їх застосування. Показані результати розрахунку термодинамічної ймовірності протікання процесу відновлення нікелю за допомогою гіпофосфіту натрію. Наведено методики визначення показників покриття і процесу, алгоритм розрахунку конструкційних розмірів мішалки та основного апарату. Приведені акти впровадження наукових розробок на ПФ “СІТ” (м. Харків), ТОВ “Інстайл” (м. Полтава); ПП “Черников” (м. Полтава) та технічні умови виробництва нікелевого покриття на поверхні надтвердих матеріалів.

ВИСНОВКИ

Проведені дисертаційні дослідження дозволили вирішити науково-практичну задачу з розробки технології хімічного нанесення нікелевого покриття із заданою морфологією поверхні на синтетичні алмази та зробити наступні висновки:

1. Розроблено технологію хімічного нанесення нікелевого покриття з заданою морфологією поверхні на основі теоретичних та експериментальних досліджень фізико-хімічних основ процесу відновлення нікелю з розчину його солі на поверхні синтетичних алмазів, процесу підготовки останньої та запропонованого апаратно-технологічного оформлення.

2. Теоретично обґрунтована стадійність процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів. Експериментально доведена необхідність підготовки поверхні синтетичних алмазів, яка включає очистку та активацію останньої. Експериментально показано, що застосування для очистки поверхні синтетичних алмазів нітратної кислоти дозволяє видалити з поверхні усі забруднення. Встановлені оптимальні параметри очистки – масова концентрація кислоти 54%, температура 356 К, час обробки 20 хв.

3. Експериментально доведено, що стадія активації складається з нанесення на поверхню синтетичних алмазів речовини, що має відновні властивості та формуванні на ній нікелевого шару з розчину нікелю. Встановлено, що формування на поверхні синтетичних алмазів нікелевого шару за допомогою плаву гіпофосфіту натрію дозволяє проводити активацію поверхні без застосування солей дорожчих металів. Експериментально встановлені оптимальні параметри проведення процесу – температура обробки плавом гіпофосфіту натрію 363 К, процес нікелювання – співвідношення гіпофосфіт-іон:алмаз = 0,75 – 1 моль/м², $\text{H}_2\text{PO}_2^-:\text{Ni}^{2+} = 0,3 - 0,5$ моль/моль, температура – 333 К.

4. Проведено оцінку термодинамічної ймовірності протікання реакцій при при

відновленні нікелю з розчину його солі гіпофосфітом натрію для систем $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{PO}_2^- - \text{H}^+$ та $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{PO}_2^- - \text{OH}^- - \text{NH}_3$, що відповідають кислому та лужному розчинам нікелювання. У результаті запропоновано хімізм процесу та доведено, що продуктами процесу відновлення, як у кислому та і у лужному розчинах є нікель, фосфіт та водень. Результати термодинамічних досліджень підтверджено експериментальними даними фізико-хімічних досліджень.

5. Визначено вплив на швидкість процесу відновлення нікелю окиснювальних властивостей аніонів солі нікелю, які використовують для приготування розчинів нікелювання. Встановлено, що збільшення окислювальної здатності аніону знижує швидкість відновлення нікелю. Показано, що використання ацетату нікелю в процесі нікелювання сприяє прискоренню процесу нанесення нікелевого покриття у 1,17 та 1,32 рази для розчинів нікелювання з рН = 5 та 10 відповідно.

6. Досліджено розчинність ацетату нікелю в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при рН = 2–13 та температурі 293–363 К. Показано, що мінімальна розчинність солі складає 100 г/л, а максимальна 400 г/л.

7. Експериментально встановлено, що поглинаюча здатність покриття визначається концентрацією аміаку та зумовлена розміром часток мікрорельєфу нікелевого покриття. З'ясовано, що при співвідношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+}$ до 2 моль/моль розмір часток мікрорельєфу становить 5 мкм, а при співвідношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+}$ більше 3 моль/моль розмір часток мікрорельєфу становить 0,1 мкм.

8. Установлено вплив технологічних параметрів процесу відновлення нікелю на показники покриття та процесу. У результаті експериментальних досліджень визначено оптимальні параметри технологічного процесу нанесення нікелевого покриття: температура процесу 323–333 К, концентрація ацетату нікелю – 250–300 г/л, співвідношення $\text{NH}_3:\text{Ni}^{2+} = 2-3$ моль/моль, швидкість перемішування 120–130 об/хв, щільності завантаження 0,2–0,3 кг/л.

9. Запропоновано апаратно-технологічне оформлення виробництва нікелевого покриття на поверхні синтетичних алмазів, основне обладнання процесу та розраховано матеріальний баланс. Розроблено технічні умови виробництва нікелевого покриття на надтвердих матеріалах. Результати роботи впровадженні на ПФ “СІТ” (м. Харків), ТОВ “Інстайл” (м. Полтава); ПП “Черников” (м. Полтава) та у навчальному процесі кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХПІ”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гринь Г.И., Козуб П.А., Мухина Л.В., Дробног Н.Н. Методы определения показателей качества никелевого покрытия // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 12. – С. 90 – 94.

Здобувачем проведено аналіз існуючих методів контролю якості нікелевого покриття нанесеного на поверхню синтетичних алмазів та запропоновано удосконалення останніх.

2. Гринь Г.И., Козуб П.А., Мухина Л.В., Дробног Н.Н. Химическое никелирование сверхтвердых материалов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – 2006. – № 3(2). – С. 54 – 57.

Здобувачем проведено дослідження процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню полікристалічного надтвердого матеріалу гексаніту – Р та вивчено вплив способу обробки поверхні останнього на збільшення адгезії поверхні різців виготовлених з гексаніту – Р з металом державки.

3. Гринь Г.И., Козуб П.А., Мухина Л.В. Исследование растворимости уксуснокислого никеля в кислой и щелочной средах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПИ”. – 2006. – № 43. – С. 76 – 82.

Здобувачем проведено дослідження розчинності ацетату нікелю при різних температурах та рН розчину.

4. Гринь Г.И., Козуб П.А., Мухина Л.В., Дробног Н.Н. Исследование способов обработки поверхности синтетических алмазов в процессе химического никелирования // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2006. – № 6. – С. 77 – 82.

Здобувачем проведено дослідження впливу очистки поверхні синтетичних алмазів на якість нікелевого покриття.

5. Козуб П.А., Гринь Г.И., Синицкая А.М., Мухина Л.В. Изучение влияния соединений молибдена и ванадия на процесс термического окисления алмазо-графитовой шихты термогравиметрическим методом // Вопросы химии и химической технологи. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2007. – № 1. – С. 47 – 51.

Здобувачем досліджено вплив термічної обробки на морфологію поверхні синтетичних алмазів.

6. Пат. 79706 С2 України, МПК С 23 С 18/16, С 23 С 18/31, С 23 16/00 № 200601415; Спосіб нанесення нікелевого покриття на металеві та неметалеві матеріали / Козуб П.А., Мухіна Л.В., Гринь Г.І., Ковальчук О.А. Заявл. 13.02.2006; Опубл. 10.07.2007, Бюл. №10.

Здобувачем проведено дослідження процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню неметалевих та металевих матеріалів при застосуванні висококонцентрованих ацетатних розчинів нікелювання.

7. Пат. 80071 С2 України, МПК С 23 С 20/20, С 23 С 22/00 № 200608725; Спосіб обробки поверхні у процесі хімічної металізації матеріалів / Козуб П.А., Мухіна Л.В., Гринь Г.І. Заявл. 04.08.2006; Опубл. 10.08.2007, Бюл. №12.

Здобувачем проведено дослідження процесу очистки поверхні надтвердих матеріалів, які піддають металізації, окиснювальними плавами.

8. Мухіна Л.В., Козуб П.А., Гринь Г.І. Зменшення використання токсичних елементів у технології хімічного нікелювання синтетичних алмазів // Матеріали Трьої Міжнародної наукової конференції: “Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки”. – Чернівці: Зелена Буковина. – 2004. – С. 220 – 223.

Здобувачем проведено дослідження існуючих технологій нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів та запропоновано технологічне рішення процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів без застосування токсичних речовин.

9. Мухина Л.В., Козуб П.А., Гринь Г.І. Разработка технологии никелирования синтетических алмазов // Матеріали науково – практичної конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”. – Черкаси: ЧДТУ. – 2004. – С. 110 – 111.

Здобувачем проведено аналіз існуючих технологій та з’ясовано напрямки дослідження.

10. Мухіна Л.В., Козуб П.А., Гринь Г.І. Зменшення використання небезпечних сполук у технології металізації синтетичних алмазів хімічним способом – як рішення проблеми промислових відходів // Труды конференции: “Экологический мониторинг промышленных предприятий и его законодательно и материальное обеспечение”. – Киев: Знание. – 2006. – С. 34 – 36.

Здобувачем запропоновано технологічне рішення процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів без застосування солей дорогоцінних металів.

11. Гринь Г.І., Козуб П.А., Мухина Л.В., Семенов Е. А. Использование солей никеля, полученных в процессе очистки сточных вод алмазного производства в технологии химического никелирования синтетических алмазов // Матеріали П’ятої Міжнародної Наукової конференції: “Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки”. – Чернівці: Зелена Буковина. – 2006. – С. 351 – 352.

Здобувачем досліджено та запропоновано використання в якості солі нікелю для процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів хлориду нікелю, який є одним із відходів алмазного виробництва.

12. Мухіна Л.В., Козуб П.А., Гринь Г.І., Дробоног Н.М. Порівняння методів знежирення поверхні синтетичних алмазів // Матеріали V Міжнародної Науково-практичної конференції: “Динаміка наукових досліджень – 2006”. – Дніпропетровськ: Наука і освіта. – 2006. – С. 40 – 42.

Здобувачем обґрунтовано вибір напрямків дослідження процесу очистки поверхні синтетичних алмазів.

13. Мухіна Л.В., Козуб П.А., Гринь Г.І. Вивчення процесу осадження нікелю з

уксусноокислих розчинів при хімічному нікелювання синтетичних алмазів // Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин: “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2006. – С. 141 – 142.

Здобувачем проведено дослідження процесу нанесення нікелевого покриття на поверхню синтетичних алмазів при застосуванні ацетату нікелю.

АНОТАЦІЇ

Мухіна Л.В. Технологія хімічного нанесення нікелевого покриття із заданою морфологією поверхні на синтетичні алмази. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2007.

Дисертація присвячена розробці технології хімічного нанесення нікелевого покриття із заданою морфологією поверхні на синтетичні алмази.

У дисертації проведено термодинамічні розрахунки та визначено хімізм протікання процесу в лужному та кислому розчинах нікелювання.

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження процесу очистки поверхні синтетичних алмазів та встановлено, що обробка в нітратній кислоті дозволяє отримати нікелеве покриття на синтетичних алмазах, що має високі характеристики поверхні. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження процесу підготовки поверхні до металізації та встановлено, що плав гіпофосфіту натрію дозволяє надати поверхні алмазів відновних властивостей без застосування солей дорогоцінних металів. Вивчено вплив аніону солі нікелю на процес відновлення нікелю. Запропоновано використання в якості солі нікелю ацетату нікелю.

Встановлено вплив концентрації ацетату нікелю, концентрації відновника – гіпофосфіту натрію, температури процесу, концентрації аміаку, швидкості перемішування, щільності завантаження та кількості стадій на процес нанесення нікелю та характеристики покриття. Запропоновано використання в технологічному процесу лужних розчинів нікелювання.

Розроблена технологія пройшла промислові випробування на ПФ “СІТ” (м. Харків), ТОВ “Інстайл” (м. Полтава); ПП “Черников” (м. Полтава).

Ключові слова: технологія осадження, відновник, алмази, нікель, гіпофосфіт натрію.

Мухіна Л.В. Технология химического нанесения никелевого покрытия с заданной морфологией поверхности на синтетические алмазы. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков,

2007.

Диссертация посвящена разработке технологии химического нанесения никелевого покрытия с заданной морфологией поверхности на синтетические алмазы.

Проведены термодинамические расчеты и определен химизм протекания процесса в щелочном и кислом растворах никелирования.

Проведено теоретические и экспериментальные исследования процесса очистки поверхности синтетических алмазов и установлено, что обработка в азотной кислоте позволяет получить покрытие, которое имеет необходимые характеристики поверхности. На основании полученных экспериментальных исследований разработаны математические модели процесса очистки поверхности азотной кислотой. Проведено теоретические и экспериментальные исследования процесса подготовки поверхности к процессу металлизации и установлено, что плавление гипофосфита натрия придает поверхности синтетических алмазов восстановительных свойств и позволяет проводить процесс подготовки без использования солей драгоценных металлов. На основании полученных экспериментальных исследований разработаны математические модели процесса подготовки поверхности с помощью плавления гипофосфита натрия. Изучено влияние аниона соли никеля на процесс восстановления никеля и установлено, что основная причина такого влияния заключается в окислительно-восстановительном потенциале аниона соли, который изменяет окислительно-восстановительный потенциал раствора никелирования. На основании экспериментальных данных разработана математическая модель, которая позволяет определить время протекания процесса никелирования при использовании любой соли никеля. Установлено, что высокая концентрация ацетат-иона в растворе никелирования способствует повышению скорости процесса нанесения никелевого покрытия. Предложено использовать для растворов никелирования ацетат никеля.

Проведено исследование влияния технологических параметров процесса восстановления никеля с ацетатных растворов на показатели покрытия и процесса. Для этого изучено растворимость ацетата никеля в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в области $\text{pH} = 2 - 13$ и температуры $293 - 363 \text{ K}$. Установлено влияние концентрации ацетата никеля, концентрации восстановителя – гипофосфита натрия, температуры начала процесса, концентрации аммиака, скорости перемешивания, плотности загрузки и количества стадий процесса на показатели покрытия и процесса. Предложено использовать в технологическом процессе щелочные растворы.

Предложена принципиальная технологическая схема производства никелевого покрытия на поверхности синтетических алмазов. Рассчитаны экономические показатели предложенной технологии.

Разработанная технология прошла промышленные испытания на ПФ “СІТ” (г.

Харьков), ТОВ “Инстайл” (г. Полтава); ПП “Черников” (г. Полтава).

Ключевые слова: технология осаждения, восстановитель, алмазы, никель, гипофосфит натрия.

Mukhyna L.V. Technology of nickel plating of synthetic diamonds with necessary morphology of surface, by chemical method. – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science by specialty 05.17.01. – technology of inorganic substances. – National technical university “Kharkov polytechnic institute”, Kharkov, 2007.

The thesis is dedicated to the elaboration of a synthetic diamonds chemical nickel covering technology with developed surface morphology.

The thermodynamic calculations were made and the process development mechanism was defined for alkaline and acid solutions in nickel plating.

The theoretical and experimental studies of the purifying process of synthetic diamonds surface were studied, and it was defined that the processing in the aquafortis allows to obtain nickel covering on synthetic diamonds that has high surface characteristic.

The theoretical and experimental studies of the process of surface preparing for metal coating without usage of precious metals salts were carried out and it was defined that the usage of hypophosphite sodium fusion cake allows making the process of surface preparing for metal coating without using of precious metals salts.

Nickel salt of anion influence at the process of nickel reduction was studied. It was suggested to use nickel acetate nickel salt.

The influence of nickel acetate, concentrations of hypophosphite sodium, the temperature of begin process, concentrations of ammonia, rate of stirring, density of the loading and amend stage process on factors of the covering and process was carried out. The usage of alkaline nickel solution technological process was suggested.

Designed technology passed industrial test on PC“CIT” (Kharkov), TOV "Instayl" (Poltava); MF "Chernikov" (Poltava).

The keywords: technology of precipitation, restorer, diamonds, nickel, hypophosphite sodium.

