

УДК 621.357.7

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-УДА

И.И. КУЗЬМАР, Л.К. КУШНЕР, А.А. ХМЫЛЬ, Н.В. БОГУШ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 12 мая 2014

Методом математического моделирования определены оптимальный состав электролита и эффективные режимы композиционного никелирования с ультрадисперсными частицами алмаза (УДА) для формирования покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Рассчитана оптимальная концентрация дисперсной фазы в электролите. Определены оптимальные режимы импульсного электролиза (длительность импульса и паузы, скважность и частота) для различных концентраций УДА в электролите при различной средней плотности тока. Результаты математического моделирования коррелируют с результатами исследований физико-механических и функциональных свойств композиционных электрохимических покрытий (КЭП) никель-УДА.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, никель, ультрадисперсный алмаз.

Введение и методика эксперимента

В продолжение работы [1] авторами предложена и верифицирована феноменологическая модель оптимизации процесса электрохимического осаждения композиционного покрытия.

Математическая модель оптимизации процесса композиционного никелирования состоит из двух частей: первая оптимизирует концентрацию дисперсной фазы в электролите-суспензии, а вторая – режимы электролиза (плотность тока, параметры импульсного тока – скважность, частоту).

Для оптимизации количества дисперсной фазы в электролите-суспензии воспользовались методологическим подходом, который опирается на теоретические обоснования, предложенные Бородиным И.Н. [1], Смолуховским М. [2], Антроповым Л.И. и Лебединским Ю.Н. [3], Гурьяновым Г.В. [4], и адаптирован применительно к условиям формирования композиционных покрытий, модифицированных нанодисперсными частицами. Феноменологическая модель включает следующие выражения, позволяющие рассчитать начальную концентрацию частиц дисперсной фазы в объеме гетерофазной системы C^0 , массовую концентрацию порошка в суспензии $C_{УДА}$ и оптимальную объемную концентрацию частиц дисперсной фазы в электролите-суспензии $C_{УДА}^o$:

$$C_{УДА} = \frac{c^v}{1-c^v} \frac{i_k B T_k \mathcal{E}_{кл}}{\rho_M} \frac{1}{\left[\frac{18,15 \times 10^3 \frac{kT}{6\pi\eta}}{R_c^{1/3} R_c^{2/3}} + \frac{6,65 \times 10^{11} \frac{kT}{6\pi\eta} R_c^2}{R_{и}} + v_{отн} \right]} \rho_s, \quad (1)$$

$$C^0 = \frac{3\eta}{8kT\theta}, \quad (2)$$

$$C_{\text{УДА}}^{\circ} = 0,523\rho_{\text{ч}}d_{\text{ср}}^{\text{ЭК}} \frac{4R^2(\rho_{\text{ч}} - \rho_0)g}{18\eta}, \quad (3)$$

где c^{v} – требуемая объемная доля порошка в покрытии (значение массовой концентрации порошка в таких покрытиях составляет 0,7–1,2 масс. %); i_k – плотность тока; $ВТ_k$ – выход по току; $\mathcal{E}_{\text{кл}}$ – электрохимический эквивалент; $\rho_{\text{м}}$ – плотность вещества матрицы покрытия; k – постоянная Больцмана; η – динамическая вязкость электролита; θ – период коагуляции, для получения стабильной гальванической ванны рекомендуемое значение $\theta=1$ ч; параметры частиц дисперсной фазы: $R_{\text{ч}}$ – средний радиус; $m_{\text{ч}}$ – масса одной частицы; $\rho_{\text{с}}$ – плотность частиц дисперсной фазы (для УДА $R_{\text{ч}} = 4\text{--}10$ нм, $\rho_{\text{с}} = 3,1\text{--}3,2$ г/см³); $R_{\text{и}}$ – радиус реагирующих ионов, для никеля $R_{\text{и}} = 0,074$ нм [2]. Точность прогнозирования состава покрытий определяется методами гидродинамики, электрохимии, коллоидной химии [5–6].

Для оптимизации режимов электроосаждения никелевых композиционных покрытий, модифицированных частицами ультрадисперсного алмаза, использовали разработанную физико-математическую модель, описывающую процесс массопереноса в объеме электролита и прикатодном слое [6], а также классические законы электрохимической кинетики. При расчетах исходили из следующих теоретических предпосылок:

1. Для получения качественных мелкокристаллических покрытий предельно допустимая плотность постоянного тока не должна превышать уровень предельного тока

$$i_{\text{к}}^{\text{пр}} = \frac{zFD[C_i]^0}{\delta}. \quad (4)$$

Предельно допустимая плотность периодического тока $i_{\text{имп}}^{\text{max}}$ не должна превышать плотности предельного тока $i_{\text{к}}^{\text{пр}}$ катодного стационарного процесса. При этом максимальная амплитуда поляризующего тока $I_{\text{имп}}^{\text{max}}$ (5) должна быть меньше предельного значения амплитуды импульсов $I_{\text{имп}}^{\text{пр}}$ (6), чтобы избежать чрезмерного обеднения прикатодного слоя разряжающимися ионами. Но если $I_{\text{имп}}^{\text{max}} \ll I_{\text{имп}}^{\text{пр}}$, то влияние нестационарного электролиза не проявляется.

$$I_{\text{имп}}^{\text{max}} = i_{\text{мк}}^0 \times \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \varphi_{\text{max}}\right), \quad (5)$$

$$I_{\text{имп}}^{\text{пр}} = \frac{I_{\text{имп}}^{\text{max}}}{\gamma + \frac{\delta_{\text{п}}}{\delta_{\text{с}}}(1-\gamma)}, \quad (6)$$

где $\delta_{\text{п}}$ – толщина пульсирующего диффузионного слоя; $\gamma = \frac{T_{\text{и}}}{T_{\text{п}} + T_{\text{и}}} = \frac{I_{\text{имп}}^{\text{пр}}}{I_{\text{имп}}^{\text{max}}}$ – коэффициент заполнения импульсов.

2. Согласно теории массопереноса для получения качественных мелкокристаллических покрытий длительность импульса не должна превышать значения переходного времени (7), при превышении которого будет достигаться предельный ток, а величину длительности паузы предложено оценивать, исходя из предполагаемой частоты тока либо постоянной времени диффузии (8):

$$T_{\text{имп}} \leq \tau_{\text{переход}} = \frac{\pi}{4} D \left(\frac{zF}{i_{\text{имп}}^{\text{ср}}} c_0 \right)^2, \quad (7)$$

$$T_{\text{паузы}} \geq (4 \div 5) \tau_{\text{д}} = (16 \div 20) \frac{\delta_{\text{п}}^2}{\pi^2 D}, \quad (8)$$

$$\delta_{\text{п}} = \sqrt{\frac{4DT_{\text{имп}} \left(1 - \frac{T_{\text{имп}}}{T} \right)}{\pi}}. \quad (9)$$

Методологический подход адаптирован к условиям формирования КЭП с наноразмерными частицами [1]. Приняли, что частицы УДА имеют сферическую или изометрическую форму и в объеме электролита-суспензии вследствие высокой поверхностной активности частицы размером 4–6 нм частично коагулируют до размеров 10–30 нм; динамическая вязкость сульфатного электролита никелирования $\eta = 2,95$ сП при $T = 323$ К. Результаты расчета представлены в табл. 1–3.

Используя комплексный подход, оптимизировали условия формирования (состав электролита и режимы электролиза) КЭП из сернокислого электролита никелирования ($\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 240 г/л; $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л; H_3BO_3 – 30 г/л; наночастицы ультрадисперсного алмаза 1–15 г/л). УДА вводили в электролит в виде водной суспензии, предварительно активированной ультразвуком [7–9]. В расчетах приняли, что $\rho_{\text{эл}} = 1,197 \times 10^3$ кг/м³; $T = 323,15$ К; $\delta = 0,345 \times 10^{-4}$ м; $C^0 = 1,0228$ моль/л. На основе разработанной физико-математической модели, описывающей процесс массопереноса в объеме электролита и прикатодном слое, рассчитали мольную концентрацию частиц, участвующих в массопереносе и разряжающихся на катоде, коэффициент диффузии УДА ($D_{\text{УДА}} \approx 4,405 \times 10^{-14}$ дм²/с) и массу моля вещества ($M_{\text{УДА}} \approx 2,724 \times 10^4$ кг/моль). Результаты расчета системы уравнений (1)–(3) приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Суспензии с наноразмерными частицами дисперсной фазы являются седиментационно устойчивыми. Для обеспечения агрегативной устойчивости электролита-суспензии количество дисперсной фазы не должно превышать рекомендуемое. Для электролита-суспензии с $\eta = 2,95$ сП при температуре $T = 323,15$ К и $\theta = 1$ ч оптимальное количество частиц в единице объема составляет $C^0 = 6,888 \times 10^{13}$ м⁻³. Поэтому рекомендуемая концентрация наночастиц алмаза в электролите никелирования, исходя из условий коагуляции коллоидных частиц, составляет $C_{\text{УДА}} = 2,853$ – $4,912$ г/л для частиц размером 10–30 нм. Расчетное значение относительной скорости частиц равно $5,403 \times 10^{-10}$ м/с. Оптимальная концентрация порошка в гальванической ванне для получения мелкокристаллических качественных покрытий с требуемым количеством дисперсной фазы, рассчитанная по теории Бородина И.Н., при условии, что частицы коагулируют до агломератов с диаметром 20–30 нм, равна 4,05–6,06 г/л. Таким образом, достаточная концентрация дисперсной фазы в электролите никелирования составляет 5 г/л. Полученные результаты расчета позволяют оптимизировать технологические параметры для получения композиционных гальванических покрытий требуемого состава.

Таблица 1. Допустимая концентрация дисперсной фазы из УДА в электролите никелирования при вязкости 2,95 сП; $T=323,15$ К; $v_0 = 6,888 \times 10^{13}$ 1/м³

Размер частиц, нм	Масса одной частицы УДА, г	$C_{\text{УДА}}$, г/л	$C_{\text{УДА}}^0$, г/л
4	$1,071 \times 10^{-19}$	0,81	0,74
10	$1,674 \times 10^{-18}$	2,03	2,15
20	$1,339 \times 10^{-17}$	4,05	3,22
30	$4,519 \times 10^{-17}$	6,06	4,91
40	$1,071 \times 10^{-16}$	8,05	7,38

Результаты расчета режимов импульсного осаждения по (1–9) приведены в табл. 2 и 3. Рекомендуемые длительность импульса и частота для получения КЭП никель-УДА с заданными свойствами при различных концентрациях дисперсной фазы (2,5; 5; 10 и 15 г/л) должны быть не больше $T_{\text{и}}$ и f соответственно, а длительность паузы – не меньше $T_{\text{п}}$.

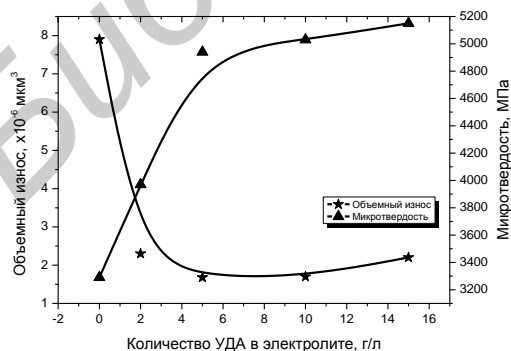
Таблица 2. Рекомендуемые расчетные значения параметров импульсного тока, частота 10 Гц

Средняя плотность тока, А/дм ²	Концентрация УДА в электролите							
	без УДА		2,5 г/л УДА		5,0 г/л УДА		10,0 г/л УДА	
	$\tau_{\text{имп.}}$, мс	$\tau_{\text{п.}}$, мс	$\tau_{\text{имп.}}$, мс	$\tau_{\text{п.}}$, мс	$\tau_{\text{имп.}}$, мс	$\tau_{\text{п.}}$, мс	$\tau_{\text{имп.}}$, мс	$\tau_{\text{п.}}$, мс
1	50,41	116,47	58,69	128,28	67,59	146,35	87,17	184,78
3	5,60	12,99	6,52	15,04	7,51	17,31	9,67	22,23
5	2,02	4,68	2,35	5,44	2,71	6,26	3,49	8,07
7	1,03	2,39	1,20	2,78	1,38	3,20	1,78	4,12
9	0,62	1,45	0,73	1,68	0,83	1,94	1,08	2,50
10	0,51	1,17	0,59	1,36	0,68	1,57	0,87	2,02
15	0,22	0,52	0,26	0,61	0,30	0,70	0,39	0,90

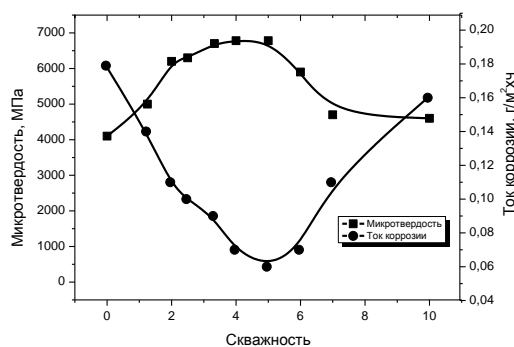
Таблица 3. Рекомендуемые значения частоты импульсного тока

Средняя плотность тока, А/дм ²	Концентрация УДА в электролите				
	без УДА	2,5 г/л	5,0 г/л	10,0 г/л	15,0 г/л
1	6,19	5,35	4,67	4,13	3,68
3	53,95	46,37	40,29	35,39	31,29
5	149,49	128,44	111,55	97,92	86,54
7	292,80	251,54	218,43	191,72	169,41
9	483,88	415,67	360,94	316,79	279,91
10	597,34	513,13	445,55	391,04	345,51
15	1344,00	1154,00	1002,00	879,59	777,14

Расчетное значение рекомендуемой средней плотности катодного тока равно 0,87–1,74 А/дм² при концентрации УДА 2,5 г/л при осаждении без перемешивания. При этом длительность импульса не должна превышать $T_{\text{и}} \leq 1,23$ мс, а длительность паузы должна быть больше $T_{\text{п}} \geq 157$ мс. С увеличением средней плотности тока увеличивается значение оптимальной частоты осаждения. Введение УДА позволяет работать при более низких частотах. Так, при средней плотности импульсного тока 1 А/дм² рекомендуемые значения частоты уменьшаются с 482 Гц для чистого электролита никелирования до 41 Гц для электролита с 15 г/л УДА. Оптимальные значения скважности импульсов незначительно увеличиваются с ростом средней катодной плотности тока как при получении никелевых покрытий, так и для КЭП. С увеличением концентрации дисперсной фазы в электролите наблюдается небольшое уменьшение рекомендуемого значения скважности импульсного тока. Предпочтительно осаждение при скважностях более $q > 3,2$. Результаты математического моделирования процесса электроосаждения покрытий никель-УДА коррелируют с результатами исследования влияния концентрации дисперсной фазы и параметров нестационарного электролиза на свойства КЭП [7–9]. Установлено, что использование УДА в качестве дисперсной фазы и варьирование параметрами импульсного и реверсированного токов позволяет существенно повысить микротвердость, износостойкость и защитные свойства КЭП, управлять качеством покрытий (рисунок).



а



б

Влияние концентрации дисперсных частиц (а) и скважности импульсного тока (б) на свойства композиционных покрытий никель-УДА, $i=5$ А/дм²

Проведенное моделирование процессов формирования КЭП никель-УДА на постоянном, импульсном и реверсированном токе позволило оптимизировать состав электролита и режимы электролиза для получения покрытий с требуемыми функциональными свойствами. Сущность разработанного процесса получения композиционного покрытия никелирования заключается в том, что частицы дисперсной фазы, соосаждаясь с никелем на поверхность детали, формируют особую очень мелкокристаллическую структуру, осадки плотные, беспористые. Поэтому и физико-механические свойства никелевых покрытий, такие как микротвердость и износостойкость резко возрастают. Контактное электросопротивление и паяемость изменяются незначительно. Нестационарные режимы электролиза позволяют интенсифицировать процесс осаждения и повысить эксплуатационные свойства. Для получения износостойких покрытий концентрация УДА в электролите должна составлять 2–5 г/л, средняя плотность импульсного тока – 5 А/дм², скважность импульсов больше 3; на реверсированном токе - соотношение длительности прямого и обратного импульсов 100:20 мс.

Заключение

Разработан алгоритм выбора оптимальных режимов электроосаждения композиционных покрытий никель-УДА. Показано, что при концентрации дисперсной фазы в электролите 5 г/л и средней плотности тока 5 А/дм² длительность импульса не должна превышать $T_{и} \leq 2,71$ мс и длительность паузы $T_{п} \geq 6,26$ мс, оптимальная скважность импульсов равна $q = 3,3$.

OPTIMIZATION CONDITIONS OF NICEL-UDD COATING ELECTRODEPOSITION

I.I. KUZMAR, L.K. KUSHNER, A.A. KHMYL, N.V. BOGUSH

Abstract

Amount dispersive phases on electrolyte and electrolysis modes for nickel-UDD electroplating were optimized by mathematical modeling method.

Список литературы

1. Кузьмар И.И., Вакульчик В.А., Кушнер Л.К. и др. // Докл. БГУИР. 2011. № 6 (60). С. 34–38.
2. Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М., 1982.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1967.
4. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. К., 1986.
5. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев, 1985.
6. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. Киев, 1989.
7. Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Хмыль А.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз-техн. навук. 2007. № 1. С. 9–16.
8. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. // Матер. докл. IX междунар. научн.-техн. конф. «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, СВАРКА». Минск, 28–29 сентября 2010 г. С. 254–255.
9. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. и др. // Сб. научн. ст. «Углеродные наночастицы в конденсированных средах». Минск, 2013. С. 9–14.