

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА РАБОЧИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕФОРМИРУЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

С.С. Клименков, А.К. Новиков (*г. Витебск, Белоруссия*)

Сложность моделирования процесса образования композиционного электрохимического покрытия вызвана большим количеством факторов, влияющих на его осаждение. Это и гидродинамические и химические аспекты процесса. В большинстве случаев в моделях используют какой-либо один из перечисленных аспектов, обычно оказывающий определяющее влияние на объект моделирования.

Большинство существующих моделей образования КЭП основано на использовании уравнения массопереноса частиц и жидкости в электролите-суспензии (ЭС). В электролитах-суспензиях перенос частиц к катоду может осуществляться посредством конвекции, диффузии или электрофореза в зависимости от природы электролита и частиц. В таких моделях учитываются сила инерции частицы, сила вязкого сопротивления, сила Бассэ, внешняя потенциальная сила, подъемная сила и сила, действующая на частицу со стороны жидкости.

Однако модели образования композиционного покрытия из электролита-суспензии не могут быть полностью перенесены на покрытия на основе наночастиц. Так следует отметить, что участвующие в некоторых моделях движения частицы к катоду Архимедова и гравитационные силы практически не влияют на частицы малых размеров (менее 5 мкм). По имеющимся сведениям частицы с размерами менее 1 мкм с трудом преодолевают двойной приэлектродный слой по обычному механизму конвекции и диффузии, а частицы с размерами менее 100 нм не способны преодолеть его вовсе без значительного повышения скорости движения. Обычно перенос частиц в объеме ЭС может быть интенсифицирован различными способами, чаще механическими, для преодоления силы сопротивления среды продвижению частицы. В таких случаях в уравнение массопереноса добавляются дополнительные члены, согласно внешним силам, действующим на частицу. Однако увеличить скорость движения электролита-суспензии до необходимых значений не позволяет условие критической скорости потока, при котором еще не происходит отрыва частиц от поверхности катода.

Кроме того, по некоторым сведениям часть частиц в электролитах практически не имеет возможности быть включенными в осадок по электрофоретическому механизму, поскольку в электролите такие частицы заряжаются отрицательно и движутся к аноду. Посредством перемешивания при прохождении через приэлектродный слой некоторые частицы могут изменять свой знак на противоположный.

Разработанная технологическая схема капельно-воздушного формирования композиционных покрытий предполагает изменение механизма переноса нанопорошковых частиц к изделию. На некоторых этапах осаждения металла матрицы по механизму электрокристаллизации планируется от электролиза из ванны с электролитом перейти к электролизу из газовой фазы, в котором перенос ионов к поверхности катода осуществляется путем распыления электролита, а его заряда осуществляется при помощи специальных электростатических форсунок. Предлагается также перейти от электрофоретического перемещения наночастиц в электролите-суспензии к электростатическому напылению и наращиванию их слоем металла матрицы. Встреча частиц с катодом происходит вне гальванической ванны и для включения в состав покрытия необходимо, чтобы частицы достаточно долго и с определенной силой удерживались на катоде. Задержка частиц на катоде происходит благодаря электрическим, адсорбционным или гидродинамическим силам, действующим на частицу, находящуюся на поверхности катода.

При составлении модели образования композиционного покрытия следует учитывать, что доставка частиц к катоду и взаимодействие ее с катодом происходит в совершенно различных условиях: в потоке газожидкостной смеси на этапе распыления электролита-суспензии и в объеме электролита на поверхности катода, удерживаемого силами поверхностного натяжения. Следует учитывать также, что при капельно-воздушном переносе компонентов ЭС не будет изменяться природа движения частиц в приэлектродном слое, поскольку размеры слоя не превышают нескольких десятых микрон и в этой области преимущественное воздействие

на частицу оказывает электрическая составляющая силы.

Таким образом, для составления модели образования КЭП при капельно-воздушном механизме переноса частиц к катоду необходимо разработать следующие взаимосвязанных друг с другом модели:

- переноса частиц к катоду;
- переноса частиц в приэлектродном слое;
- взаимодействия частиц с катодом.

Модель переноса частиц в приэлектродном слое.

Исходя из имеющихся сведений о механизмах переноса частиц к поверхности катода в электролитах суспензиях можно сказать, что электрофорез и диффузия играют главную роль в снабжении катода заряженными частицами при отсутствии перемешивания электролита.

В любом случае, заряд, получаемый частицей в электролите, имеет важное значение при формировании структуры электрохимического покрытия: положительный заряд керамической частицы позволяет ускорить ее включение в осадок металла за счет силового электрического и молекулярного взаимодействия, а при отрицательном заряде произойдет уменьшение скорости роста и числа частиц в покрытии.

Исходя из современных представлений коллоидной химии, ионы переносятся к поверхности катода не только из объема электролита, но и вместе с частицами.

Уравнение переноса частиц в приэлектродном слое:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + (V + V_{отн\alpha}) \text{grad } C_a + C_a \text{div } V_{отн\alpha} = D_a \nabla^2 C_a$$

где C_a - объемная концентрация α -частиц в суспензии;

V - конвективная скорость;

D_a - коэффициент диффузии частиц;

n - количество сортов частиц ($\alpha = 1, 2, \dots, n$);

F_a - главный вектор сил действующих на частицу;

Перенос частиц в приэлектродном слое характеризуется выражением:

$$D \nabla^2 C = 0 \text{ при } C = \text{const},$$

где C - концентрация частиц в объеме $\delta\omega$;

D - коэффициент диффузии;

k - постоянная Больцмана;

T - абсолютная температура;

μ - динамическая вязкость электролита;

d - диаметр частиц.

Если в условии задать, что концентрация частиц в приэлектродном слое не будет являться постоянной величиной, то тогда перенос частиц в приэлектродном слое записывается следующим образом:

$$\left(V + \frac{F}{3\pi\mu d}\right) \text{grad } C + \frac{C}{3\pi\mu d} \text{div } F = D \nabla^2 C,$$

где F - главный вектор сил, действующих на частицу.

Поскольку толщина диффузионного слоя частиц на катоде достаточно мала, то $F \approx \text{const}$, а $\text{div } F = 0$. Тогда уравнение переноса частиц в приэлектродном слое можно записать следующим образом:

$$\left(V + \frac{F}{3\pi\mu d}\right) \text{grad } C = D \nabla^2 C.$$

Величина потока частиц на катод из приэлектродной зоны определяется выражением:

$$\Phi_0 = \left\{ \frac{C_0 - C_1}{\beta J_0} \exp \left[-\frac{1}{3} \beta r(r^2 + 3) \right] + C_1 r^2 + C_1 \right\} V_{отн},$$

где β - безразмерный параметр, характеризующий соотношение диффузионного, электрофоретического и миграционного переноса частиц в пределах приэлектродного слоя;

C_0 - концентрация частиц в распыляемой суспензии;

C_1 - концентрация частиц в приэлектродном слое;

r - радиус частиц;

J_0 - параметр, характеризующий влияние толщины приэлектродного слоя на механизм переноса частиц ($J_0 \approx 1$ - электрофоретический механизм переноса частиц в приэлектродном слое).

$$J_0 = \int_r^\infty \exp \left[-\frac{1}{3} \beta \eta (\eta^2 + 3) \right] d\eta,$$

где η - координата частицы в приэлектродном слое.

Уравнение потока частиц можно также записать в следующем виде:

$$\Phi_0 = \frac{(C_0 - C_1)}{J} + C_1 (kr^2 + V_{отн}).$$

Уравнение потока частиц показывает влияние диффузионного и электрофоретического механизмов на перенос частиц в при-

электродном слое. При наличии внешнего электрического поля и $J_0 \approx 1$ уравнение можно записать в виде

$$\Phi_0 = C_0 (kr^2 + V_{отн}).$$

Это уравнение устанавливает зависимость между концентрацией частиц в электролите-суспензии при распылении, относительной скоростью частицы и потоком частиц на катод. Оно позволяет прогнозировать состав композиционного покрытия в зависимости от механизма доставки частиц к поверхности из приэлектродного слоя.

Модель взаимодействия частиц с катодом.

Разработка теоретической модели второй стадии процесса образования КЭП позволила количественно описать доставку частиц и ионов на катод. Однако состав покрытия определяется не только доставкой компонентов ЭС на катод, но и взаимодействием их с катодом. Третья стадия процесса образования КЭП характеризуется тем, что в зоне поверхностного взаимодействия частицы находятся в состоянии: / — движения; // — вступления в адгезионную связь с катодом; /// — включения в покрытие.

На единице поверхности в / состоянии находится $C_0' h$ частиц, где C_0' — концентрация α -частиц, способных к перемещению на катод; h — толщина зоны поверхностного взаимодействия, определяющая объем ЭС, в котором поверхностные силы преобладают над другими. В адгезионную связь с катодом вступает $N_\alpha V_\alpha$ частиц, где N_α — число частиц на единице поверхности катода, а V_α — объем α -частицы. Количество частиц в покрытии можно характеризовать величиной λ , представляющей отношение объема частиц к объему металла в по-

крытии. Запишем условие, материального баланса для α -частиц:

$$\Phi_0 = \frac{dC_\alpha'}{dt} h + \frac{dN_\alpha}{dt} V_\alpha + \lambda \vartheta_0,$$

где Φ_0 — удельный поток частиц на катод; ϑ_0 — скорость роста металлического осадка. Это выражение справедливо, если h и V_α — постоянные величины. Оно связывает потоки частиц и ионов на катод с составом КЭП. Для стационарного процесса осаждения КЭП

$$\Phi_0 = \lambda \vartheta_0,$$

где $\lambda = C_\alpha' / (1 - C_\alpha')$;

C_α' — объемная концентрация частиц в покрытии.

$$C_\alpha' = \frac{1}{1 + \vartheta_0 / \Phi_0}$$

Подставив в это уравнение значение потока частиц на катод можно установить взаимосвязь между параметрами переноса частиц в приэлектродном слое, скоростью роста металлического осадка и объемным содержанием частиц в покрытии.

$$C_\alpha' = \frac{(C_0 - C_1) + C_1 J (kr^2 + V_{отн})}{J(1 + \vartheta_0)}$$

Скорость роста покрытия ϑ_0 напрямую связана с параметрами электролиза. Таким образом, уравнение устанавливает взаимосвязь между всеми стадиями процесса формирования композиционного покрытия капельно-воздушным способом — на этапе распыления суспензии ($V_{отн}$), движения частиц в приэлектродном слое и роста покрытия (ϑ_0), учитывая размеры частиц и их концентрацию в электролите-суспензии.