

УДК 681.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ РЕВЕРСИРОВАНИЯ ТОКА

© 1998 г. Ю. В. Литовка, А. В. Романенко, А. В. Афанасьев

Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 11.07.97 г.

Рассмотрена математическая модель распределения электрического поля в объеме гальванической ванны при реверсе тока. Решена задача оптимизации электрических режимов реверсирования тока при нанесении гальванических покрытий с точки зрения критерия равномерности.

Использование электрического режима реверсирования тока позволяет оказывать значительное влияние на процесс электролиза и качественные показатели гальванического покрытия: равномерность, структуру и физико-механические свойства. Исследованию электрохимических процессов с реверсированием тока посвящено несколько экспериментальных работ [1–4]. Теоретическое обоснование наблюдаемых эффектов отсутствует, что не позволяет проводить процессы гальванопокрытия при оптимальных режимах.

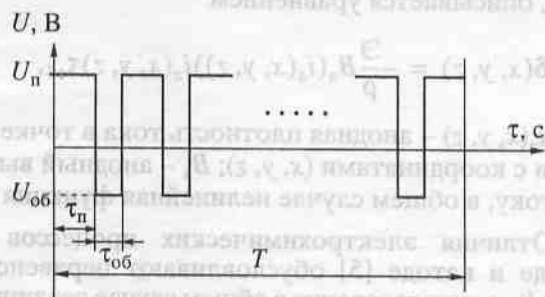
Задачей данной работы является нахождение оптимальных режимов реверсирования тока с точки зрения критерия равномерности гальванического покрытия.

Реверсирование тока – это процесс периодической смены полярности электродов, характеризующийся (рисунок) следующими показателями: τ_n – время, в течение которого осуществляется включение напряжения прямой полярности (в этом случае покрываемая деталь является катодом); $\tau_{об}$ – время, в течение которого осуществляется включение напряжения обратной полярности; T – общее время нанесения покрытия; U_n , $U_{об}$ – напряжение при прямом и обратном включении соответственно.

В реальных условиях на поверхности электродов ток распределяется неравномерно, особенно при нанесении покрытий на изделия сложной конфигурации. Как следствие, толщина покрытия в различных точках детали будет отличаться. Основными факторами, обуславливающими неравномерность распределения покрытия, являются геометрические (размеры и форма электродов, их расположение относительно друг друга) и электрохимические, где определяющую роль играет поляризуемость электродов [5]. Поляризация – замедление процесса электроосаждения вследствие затруднения переноса зарядов через двойной электрический слой и других причин –

количественно выражается зависимостью потенциала, который дополнительно следует приложить к электродам, от плотности тока. Зависимость потенциала поляризации от плотности тока, определяемая экспериментально, как правило, носит монотонный характер. Действие поля поляризации приводит к уменьшению плотности тока на более нагруженных участках и к увеличению ее на менее нагруженных участках и катода, и анода [5].

Реверсирование тока при осаждении металлов приводит к повышению равномерности покрытия вследствие того, что за время включения напряжения обратной полярности скорость растворения металла покрытия на ближайших к анодам и на более нагруженных участках поверхности детали будет больше, чем на остальных [2]. Анализ физических явлений, протекающих при реверсировании тока, показывает экстремальный характер зависимости равномерности покрытия от τ_n и $\tau_{об}$. Действительно, при $\tau_{об} = 0$ получаем традиционный процесс без реверсирования, характеризующийся заведомо худшими значениями равномерности покрытия. При $\tau_{об} \geq \tau_n$ нанесение гальванического покрытия становится невозможным, так как все покрытие, наносимое за время прямого хода, будет растворено при включении напряжения обратной полярности (здесь



Характеристики тока реверсирования.

имеем в виду, что при $\tau_{об} \geq \tau_n$ выполняется равенство $U_n = U_{об}$.

В качестве критерия равномерности наносимого покрытия будем использовать следующий:

$$R = \frac{1}{S} \int_S \frac{\delta(x, y, z) - \delta_{\min}}{\delta_{\min}} dS, \quad (1)$$

где $\delta(x, y, z)$ – толщина покрытия в точке детали с координатами (x, y, z) , полученная за время T , в течение которого в любой точке детали будет обеспечена толщина покрытия не менее заданного значения δ_3 , определяемого техническими условиями; δ_{\min} – минимальная толщина покрытия.

Задачу оптимизации электрических режимов реверсирования тока ставим следующим образом: найти напряжения U_n , $U_{об}$ и интервалы времени τ_n , $\tau_{об}$, при которых критерий равномерности R принимает минимальное значение.

Запишем ограничения на варьируемые координаты

$$0 \leq \tau_n \leq T, \quad 0 \leq \tau_{об} \leq T,$$

$$0 \leq U_n \leq U_{\max}, \quad 0 \leq U_{об} \leq U_{\max},$$

где U_{\max} – максимально допустимое напряжение для данного типа гальванического процесса.

Для связи критерия (1) с варьируемыми переменными используем аналитическую математическую модель [6], включающую следующие зависимости:

$$\delta(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial \rho} B_k(i_k(x, y, z)) i_k(x, y, z) \tau_n, \quad (2)$$

где $i_k(x, y, z)$ – катодная плотность тока в точке детали с координатами (x, y, z) ; B_k – катодный выход по току, в общем случае нелинейная функция i_k . Выражение (2) описывает прирост толщины покрытия в точке детали с координатами (x, y, z) в течение прямого включения тока, когда деталь является катодом.

Уменьшение толщины покрытия за счет электрохимического растворения в течение обратного включения тока, когда деталь является анодом, описывается уравнением

$$\delta(x, y, z) = -\frac{\partial}{\partial \rho} B_a(i_a(x, y, z)) i_a(x, y, z) \tau_{об}, \quad (3)$$

где $i_a(x, y, z)$ – анодная плотность тока в точке детали с координатами (x, y, z) ; B_a – анодный выход по току, в общем случае нелинейная функция i_a .

Отличия электрохимических процессов на аноде и катоде [5] обуславливают неравенство $B_a \neq B_k$, а использование в общем случае различных потенциалов при прямом и обратном включении тока приводит к неравенству $i_a(x, y, z) \neq i_k(x, y, z)$.

Для определения i_k, i_a на поверхности S детали используем закон Ома в дифференциальной форме

$$i_k(x, y, z) = \chi \text{grad}(\varphi_n(x, y, z))|_S, \quad (4)$$

$$i_a(x, y, z) = \chi \text{grad}(\varphi_{об}(x, y, z))|_S. \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) записаны с учетом допущения об отсутствии градиента концентрации в гальванической ванне [6].

Потенциал электрического поля в объеме электролита описываем дифференциальным уравнением Лапласа, одинаковым для φ_n и $\varphi_{об}$

$$\frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial z^2} = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) записано с учетом традиционного допущения, согласно которому не учитывается объемный заряд [7].

Краевые условия для уравнения (6) имеют вид:

– для токонепроводящих стенок ванны и границы электролит–воздух

$$\frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathbf{n}}|_{S_n} = 0, \quad (7)$$

где S_n – площадь поверхности изолятора; \mathbf{n} – нормаль к поверхности изолятора;

– граница электролит–анод

$$\varphi_n + F_1(i_a)|_{S_a} = U_n, \quad (8)$$

где F_1 – функция анодной плотности тока, учитывающая поляризацию анода;

– граница электролит–катод

$$\varphi_n - F_2(i_k)|_S = 0, \quad (9)$$

где F_2 – функция катодной плотности тока, учитывающая поляризацию катода.

Для уравнения электрического поля, описывающего распределение потенциала $\varphi_{об}$ в объеме электролита при обратном включении тока, краевое условие (7) остается прежним, а краевые условия (8) и (9) примут вид

$$\varphi_{об} + F_1(i_a)|_S = U_{об}, \quad (10)$$

$$\varphi_{об} - F_2(i_k)|_S = 0. \quad (11)$$

Для численного решения системы уравнений (1)–(11) применим модифицированный метод верхней релаксации с прогонкой по строке [8]. Использование в краевых условиях (8), (9) для уравнения (6) плотности тока, которая может быть найдена из (4), (5) лишь после решения (6), приводит к необходимости многократного пересчета методом релаксации с применением

итерационной процедуры для нахождения крайних условий (8), (9). Аналогичная трудность возникает и при расчете поля при обратном включении тока. При работе итерационной процедуры, особенно для расчета поля при обратном включении тока, часто возникает ситуация, когда заведомо сходящийся процесс итераций начинает расходиться из-за накапливающейся ошибки в сеточном методе. Для разрешения данного противоречия было использовано правило Гарвика [9]: если расстояния $L_a^{(j)}$, $L_k^{(j)}$ между функциями $i_a^{(j)}(x, y, z)$, $i_k^{(j)}(x, y, z)$, полученными на j -й итерации, и соответствующими функциями $i_a^{(j+1)}(x, y, z)$, $i_k^{(j+1)}(x, y, z)$, полученными на $(j+1)$ -й итерации, стали больше, чем расстояния $L_a^{(j-1)}$, $L_k^{(j-1)}$, итерационный процесс завершается и решением задачи считают функции $i_a^{(j)}(x, y, z)$, $i_k^{(j)}(x, y, z)$.

Поляризаационные явления на электродах и нелинейное распределение электрического поля в объеме ванны приводят к тому, что на краях, а также на выступающих фрагментах детали при прямом включении тока нарастание покрытия будет идти более интенсивно, чем в углублениях и на внутренних частях. Подобные различия будут наблюдаться при анодном растворении покрытия с детали при обратном включении тока. Для учета этих явлений использован метод связанной сетки [8], заключающийся в делении шага по пространственным координатам в окрестностях катода и анода. При заданном в объеме ванны шаге ~ 1 см, в окрестностях электродов шаг был равен 1–3 мкм.

Необходимость многократно решать систему алгебраических уравнений неравномерной сетки, связанная с использованием метода итераций, а также с тем, что для времени T нанесения покрытия приходится $T/(\tau_n + \tau_{об})$ раз решать задачу для прямого включения тока и столько же раз для обратного, приводит к значительному объему вычислений. Для его сокращения использовали следующие приемы:

- некоторые неизменные составляющие формул прогонки вычисляли один раз и использовали в течение всего итерационного процесса;
- начальное приближение распределения потенциала электрического поля в объеме ванны задавали в виде линейной функции;
- решение задачи в i -м сечении использовали в качестве начального приближения для $(i+1)$ -го сечения.

Для проверки адекватности построенного математического описания и методов решения полученной системы уравнений была проведена серия из 15 экспериментов, в которых время прямого и обратного включения тока изменяли в широких пределах: $\tau_n = 9$ –52 с, $\tau_{об} = 3$ –16 с. При проведении экспериментальных исследований ис-

пользовали промышленную гальваническую ванну цинкования объемом 300 л с электролитом состава $ZnCl_2$ – 100 г/л, NH_4Cl – 200 г/л. Ванну запитывали от реверсивного выпрямителя ТВР1-1600/12Т-ОУХЛ4, во всех экспериментах поддерживали одинаковые напряжения $U_n = 2$ В, $U_{об} = 4$ В. Время осаждения покрытия $T = 60$ мин.

Измерение толщины покрытия плоских деталей размером 32 × 40 см проводили в узлах равномерной сетки с шагом 1 см магнитоиндукционным прибором неразрушающего контроля МИП-10 с погрешностью 10%. Полученные данные сглаживали методом скользящего среднего.

При сравнении расчетов с экспериментальными данными средняя относительная погрешность, рассчитываемая по формуле (12), не превышала 12%, что соизмеримо с погрешностью прибора МИП-10.

$$\Delta = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta_a(i) - \delta_p(i)}{\delta_a(i)} \right)^2} \times 100\%, \quad (12)$$

где i – номер точки; n – количество точек; δ_a , δ_p – соответственно экспериментальное и расчетное значение толщины покрытия в i -й точке.

Анализ уравнений математической модели показывает, что повышение равномерности наносимого покрытия при реверсировании тока обусловлено различиями функций анодного и катодного выхода по току, анодной и катодной поляризации, а также различной геометрической конфигурацией анода и катода. Действительно, пусть $B_a(i_a) = B_k(i_k)$ и $F_1(i_a) = F_2(i_k)$ (в предельном случае $B_a = B_k = 1$, $F_1 = F_2 = 0$), а катод и анод представляют одинаковые плоские прямоугольные пластины, расположенные строго напротив друг друга, симметрично относительно стенок ванны. Тогда решение уравнения (6) при прямом включении тока дает распределение потенциала в объеме ванны, абсолютно симметричное распределению потенциала, получаемого при решении уравнения (6) при обратном включении тока. Соответственно равномерность нанесенного покрытия при использовании реверсивного тока и без него не будет отличаться.

В большинстве реальных случаев зависимости поляризации от плотности тока носят монотонно возрастающий характер, причем крутизна анодной поляризационной кривой больше, чем катодной [5]. Именно вследствие данного свойства процесса равномерность покрытия улучшается при реверсе тока.

В то же время в некоторых случаях на катодной поляризационной кривой имеется падающий участок (например для никеля в электролите Уоттса [5]), встречаются электролиты с N-образной поляризационной кривой (анодная поляризация цинка в пирофосфатном электролите,

катодные поляризации олова в сернокислом электролите, хрома в стандартном электролите [5]). В таких случаях в дополнение к реверсированию тока для повышения равномерности целесообразно использовать многоанодные гальванические ванны [6] с возможностью перемещения отдельных секций анодов и пр.

Экспериментальное подтверждение адекватности математической модели позволило использовать ее для решения поставленной задачи оптимизации. Оптимальные режимы реверсирования тока искали для гальванической ванны цинкования, на которой проводили эксперименты для проверки адекватности математической модели. Размер ванны $65 \times 72 \times 60$ см; анод и катод – плоские прямоугольные листы размером соответственно 50×50 и 40×32 см; расстояния между электродами 38 см; электроды располагали симметрично относительно стенок ванны. Поиск $U_n, U_{об}, \tau_n, \tau_{об}$, минимизирующих критерий (1), осуществляли одним из наиболее эффективных методов условной нелинейной оптимизации – методом последовательного квадратичного программирования [10]. Найденные оптимальные координаты имеют следующие значения: $U_n = 4$ В, $U_{об} = 6$ В, $\tau_n = 36$ с, $\tau_{об} = 3$ с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Анализ экспериментальных данных и результатов математического моделирования показал, что по координатам $\tau_n, \tau_{об}$ целевая функция является строго выпуклой с одним экстремумом и небольшим “оврагом” в окрестностях экстремальной точки. В то же время значения $U_n, U_{об}$ слабо влияют на критерий (1). Расчеты равномерности методом полного перебора для физически обоснованных значений $U_n = 2-8$ В, $U_{об} = 2-8$ В с шагом $\Delta U = 1$ В показали, что расхождение между “лучшей” и “худшей” точками составляет лишь 20%. Это позволяет, варьируя $U_n, U_{об}$, добиться экстремума других критериев, таких как скорость нанесения покрытия, блеск, микротвердость и т.д.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- \mathcal{E} – электрохимический эквивалент, кг/(А с);
- V – выход по току;
- i – плотность тока, Ом/м;
- S – площадь поверхности детали, м²;
- S_a – площадь поверхности анода, м²;

- T – время нанесения покрытия, с;
- U – напряжение, В;
- δ – толщина покрытия, м;
- χ – удельная проводимость электролита, см/Ом;
- ϕ – потенциал электрического поля, В;
- ρ – плотность металла покрытия, кг/м³;
- τ – время, с.

ИНДЕКСЫ

- а – анод;
- к – катод;
- об – обратное включение тока;
- п – прямое включение тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Бахвалов Г.Т. Новая технология электроосаждения металлов. М.: Металлургия, 1966.
3. Костин Н.А., Демиденко А.Б., Бондарь К.И. Повышение защитной способности цинковых покрытий при нестационарном электролизе // Защита металлов. 1979, Т. 15, № 3, С.
4. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Юрчук Т.Е. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения // Электрохимия. 1991, Т. 27, № 3, С.
5. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия, 1979.
6. Литовка Ю.В., Дьяков И.А. Метод расчета потенциалов анодов в многоанодной гальванической ванне // Теор. основы хим. технол. 1997, Т. 31, № 2, С. 218.
7. Гнусин Н.П., Поддубный Н.П., Маслий А.И. Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах. Новосибирск: Наука, 1972.
8. Самарский А.А., Николаев Е.С. Методы решения сеточных уравнений. М.: Наука, 1978.
9. Амосов А.А., Дубинский Ю.А., Копченова Н.В. Вычислительные методы для инженеров. М.: Высш. шк., 1994.
10. Schittkowski K. A FORTRAN subroutine solving constrained nonlinear programming problems // Ann. Operation Research. 1986, No. 5, P. 485.