

КРИТЕРИАЛЬНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ НА КАТОДЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ С НЕМОНОТОННОЙ КРИВОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Елизаров А.М., Литовка Ю.В.

Тамбовский государственный технический университет
392000 г.Тамбов, ул.Советская, 106, тел.(0752)722601, e-mail: litovka@mail.sapr.tstu.ru

Важной особенностью хромирования является немонотонность N-образной поляризационной кривой стандартного хромировочного электролита, что сказывается на равномерности распределения покрытия и осложняет расчет математической модели гальванического процесса.

Математическая модель распределения электрического поля в электролитической ячейке включает уравнение Фарадея, уравнение Ома в дифференциальной форме и уравнение Лапласа с нелинейными краевыми условиями, учитывающими поляризационные явления на электродах.

Толщина покрытия в каждой точке катода рассчитывается по формуле, полученной из закона Фарадея:

$$\delta(x_k, y_k, z_k) = \frac{\gamma}{\rho} \int_0^{T_p} \eta(t, C_{CrO_3}, C_{H_2SO_4}, i_k(x_k, y_k, z_k, \tau)) i_k(x_k, y_k, z_k, \tau) d\tau, \quad (1)$$

где γ - электрохимический эквивалент хрома $\gamma = 8,98 \cdot 10^{-8}$ [кг/(А с)]; ρ - плотность вещества (для хрома $\rho = 7000$ [кг/м³]); η - катодный выход по току; $i_k(x_k, y_k, z_k, \tau)$ - плотность тока в точке с координатами x_k, y_k, z_k в момент времени τ ; $C_{CrO_3}, C_{H_2SO_4}$ - концентрации хромового ангидрида и серной кислоты соответственно; T_p - время нанесения покрытия.

Катодный выход по току является функцией температуры t и плотности тока i_k . Выражение, аппроксимирующее экспериментальные данные, имеет вид:

$$\eta = \frac{5,43 - 0,036t - 0,0005t^2 - 0,002657C_{CrO_3} + 2,054 \ln(0,01 i_k(x_k, y_k, z_k, \tau)) + 0,0575C_{H_2SO_4}}{100 + 0,077C_{H_2SO_4} - 4,68C_{H_2SO_4}^2} \quad (2)$$

Исходя из закона Ома в дифференциальной форме, плотность тока на катоде будет рассчитываться по формуле:

$$i_k(x_k, y_k, z_k, \tau) = -\chi \frac{\partial \varphi}{\partial n} \Big|_{S_n}, \quad (3)$$

где χ - удельная электропроводность электролита; n - нормаль к поверхности катода; φ - потенциал электрического поля электролизера.

Для нахождения распределения потенциала φ в ванне используется дифференциальное уравнение Лапласа

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0 \quad (4)$$

со следующими краевыми условиями:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial n} \Big|_{S_n} = 0, \\ \varphi + F_1(i_a) \Big|_{S_a} = U_A, \\ \varphi + F_2(i_k) \Big|_{S_k} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где S_n – площадь поверхности изолятора; S_a – площадь поверхности анода; $F_1(i_a)$ – функция анодной плотности тока, учитывающая поляризацию на аноде; $F_2(i_k)$ – функция катодной плотности тока, учитывающая поляризацию на катоде; U_A – напряжение на аноде.

Так как в процессе хромирования используется нерастворимый свинцовый анод, то его поляризация не учитывается, поэтому $F_1(i_a) = 0$.

Функция катодной поляризации определяется кусочно-заданной N-образной функцией:

$$F_2(i_k) = \begin{cases} -0,357 \cdot i_k - 0,958, & \text{при } F_2 \in (-\infty, -1]; \\ 0,866 \cdot i_k - 1,0347, & \text{при } F_2 \in (-1, -0,67] \\ -0,325 \cdot i_k - 0,5375, & \text{при } F_2 \in (-0,67, \infty) \end{cases} \quad (6)$$

Расчет распределение электрического поля в гальванической ванне осуществляется в соответствии с сеточным методом верхней релаксации, так как данный метод обеспечивает наибольшую скорость сходимости. Основная проблема при решении дифференциального уравнения Лапласа заключается в немонотонности катодной поляризационной кривой, вследствие чего в процессе решения задачи возникает необходимость выбора одной из трех ветвей N-образной кривой катодной поляризации.

Для решения данной проблемы нами предлагается метод, суть которого заключается в следующем.

Основная идея алгоритма заключается в сведении задачи поиска решения системы уравнений математической модели к задаче оптимизации.

Как видно из краевого условия на катоде (5), прикатодный потенциал принят равным нулю, следовательно, потенциал на катоде численно равен потенциалу поляризации. Тогда, согласно формулам (3, 5), итерационный процесс сойдется в том случае, когда значение плотности тока на катоде, исчисленное по закону Ома (3), будет близко с точностью ε к значению плотности тока, полученному из краевого условия на катоде (5). Таким образом, целевая функция будет иметь следующий вид:

$$R(i_k) = \frac{1}{m} \sum_{Nk=1}^m |i_k(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) - \overline{F_2}(\varphi_k(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau))| \rightarrow \min, \quad (7)$$

где m – количество узлов сетки, приходящихся на катод; Nk – номер узла сетки; $\overline{F_2}(\varphi_k)$ – функция, обратная функции катодной поляризации (6).

Для получения очередного $n+1$ -го приближения аргумента целевой функции используется метод итераций. При этом на каждой итерации необходимо выбрать одну из трех ветвей N-образной поляризационной кривой. С этой целью вводится $n+0.5$ -я итерация, на которой ставится дополнительная задача оптимизации.

Найти оптимальное значение коэффициента K^* , доставляющее минимум целевой функции следующего вида.

$$R_d(K) = \frac{1}{m} \sum_{Nk=1}^m |i_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) - F_2(\varphi_k^n(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) + \lambda_{Nk})| \rightarrow \min \quad (8)$$

где K – некоторый коэффициент пропорциональности; λ_{Nk} – оптимальное смещение прикатодного потенциала в каждой точке поверхности катода, необходимое для выбора ветви поляризационной кривой.

Как правило, расхождение итерационного метода расчета распределения плотности тока происходит из-за резких перепадов значений потенциалов поляризации в соседних узлах сетки, приходящихся на катод, что характерно для немонотонной поляризационной кривой. Чтобы избежать таких ситуаций, оптимальное смещение прикатодного потенциала λ_{i, Nk_i} во всех узлах сетки, приходящихся на катод, будем искать,

исходя из значений плотности тока в этих узлах и единого коэффициента пропорциональности K в соответствии с формулой:

$$\lambda_{Nk} = \varphi_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) - K \cdot i_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) \quad (9)$$

где $i_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau)$ - плотность тока на катоде на $n+0.5$ -ой итерации, определяющаяся по закону Ома в дифференциальной форме (3) после предварительного расчета по методу верхней релаксации; $\varphi_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau)$ - прикатодный потенциал на $n+0.5$ -итерации, определяющийся из краевого условия на катоде (5) по формуле:

$$\varphi_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) = F_k(i_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau), \varphi_{Nk}^*) \quad (10)$$

где φ_{Nk}^* - вспомогательный потенциал (критерий выбора ветви поляризационной кривой), определяющийся по формуле:

$$\varphi_{Nk}^* = \varphi_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau) + \lambda_{Nk} \quad (11)$$

Диапазон возможных значений коэффициента K выбирается таким образом, чтобы значения произведения $K \cdot i_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau)$ были соизмеримы со значениями $\varphi_k^{n+0.5}(x_{Nk}, y_{Nk}, z_{Nk}, \tau)$ в формуле (11) и не допускали смещение потенциала в обратном направлении.

Для решения данной подзадачи можно использовать любой метод одномерной оптимизации, например, метод золотого сечения.

Далее по полученному распределению плотности тока и потенциалов на катоде происходит сравнение значений целевой функции (7) на $n+1$ -ой и n -ой итерациях.

В случае, если значение целевой функции на очередной итерации хуже, чем на предыдущей, сканируются значения аргумента между значениями на предыдущей и на текущей итерациях пропорционально расстоянию между соответствующими значениями аргумента. Если лучшее значение найдено, то оно является очередным приближением к оптимуму. Иначе осуществляется попытка найти лучшее значение целевой функции, смещая значение аргумента относительно значения на предыдущей итерации в более электроотрицательную область. Если лучшее значение найдено, то оно является очередным приближением оптимуму, в противном случае значение на предыдущей итерации считается оптимальным.

Альтернативным критерием выхода считается достижение целевой функцией (7) значения меньшего заданной точности ϵ .

Сравнение результатов работы данного алгоритма с экспериментальными данными показало, что среднеквадратичное относительное отклонение экспериментальных $\delta^{\text{э}}$ и расчетных $\delta^{\text{р}}$ значений толщины покрытия, рассчитанное по формуле $\Delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta^{\text{э}}(i) - \delta^{\text{р}}(i)}{\delta^{\text{э}}(i)} \right)^2} \times 100\%$, составило 23,03%, что соизмеримо с погрешностью измерений.