

SIMULATION APPROACH IN THE DEVELOPMENT OF POLYFUNCTIONAL ELECTRODE MATERIALS

Ushchapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V., Redko R.M.,

Kushmyruk A.I., Zabaluev A.S.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Peremohy prosp., 37, 03056

A model approach for the creation of polyfunctional electrode materials has been proposed. Based on the data of computer modeling of long-term growth of cathode deposits in the Comsol Multiphysics and polarization measurements, the selection of surface-active additives of sulfate nickel plating solution has been substantiated. Addition of 0.2 g/l of saccharin into the nickel plating solution in order to increase the throwing power and obtaining of bright fine-crystalline unstressed nickel deposits has been proposed. Based on studies of the morphology of cathodic nickel deposits obtained on a rotating cylindrical electrode at current density 10 – 15 A/dm² and rotation speed 150 rpm, the pH value of 4.4 - 4.6 of the nickel plating solution has been substantiated to obtain high-quality thick-layer Nickel coatings without pitting and shells.

Key words: nickel, polyfunctional electrode materials, electroforming, rotating cylinder electrode, throwing power, secondary current density distribution.

МОДЕЛЬНИЙ ПІДХІД У СТВОРЕННІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ущачповський Д.Ю., Лінючева О.В., Редько Р.М., Кушмирук А.І., Забалуєв А.С.

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, м. Київ, просп.

Перемоги, 37, 03056

Широкого застосування у промисловості набули товстошарові нікелеві покриття, товщина яких на відміну від звичайних гальванічних варіюється в межах від декілького сотень мікрметрів до декількох міліметрів. Через високу зносостійкість та твердість нікелю такі покриття використовується для надання поверхням деталей антифрикційних властивостей [1]. Зокрема електроосадження нікелю та нікель-кобальтових сплавів використовуються при створенні пресформ для штампування пластмас, розплавів скла, і т. ін. [2, 3].

Висока корозійна стійкість та каталітичні властивості нікелю зумовлюють його використання у вигляді електродних матеріалів для: генераторів водню, органічного синтезу, систем водоочищення [4, 5]. Електроосадження товстошарових [6], а зокрема нікелевих покриттів вимагає вирішення наступних науково-практичних задач: підбору високопродуктивного режиму електролізу, забезпечення умов електроосадження покриттів без внутрішніх напружень, досягнення рівномірності розподілу покриття по поверхні виробу-основи.

1. Методика експерименту

Інтенсифікація процесу електроосадження вимагає впровадження спеціальних заходів, зокрема при електроформуванні широко використовується обертання катода, як у випадку виготовлення фольги та сіток. З огляду на це, дослідження процесу електроосадження товстошарових нікелевих покриттів здійснювалось з використанням обертового циліндричного електрода (ОЦЕ), схема установки наведена на рис. 1.

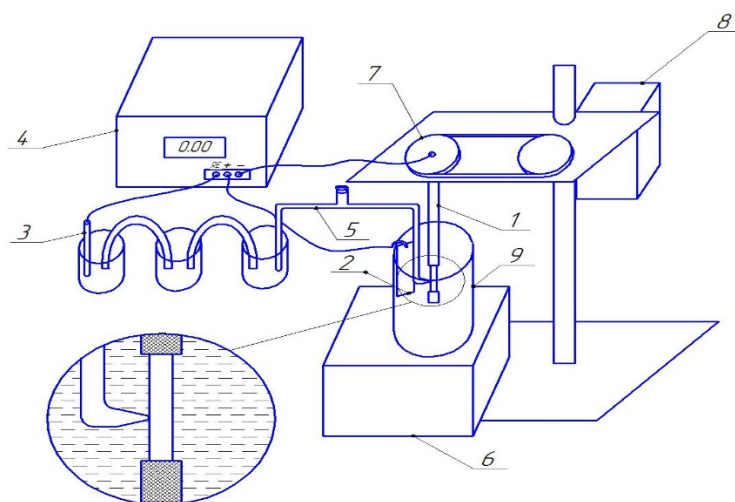


Рис.1. Схема установки із ОЦЕ: 1- робочий електрод (катод); 2 – допоміжний електрод; 3 – хлор-срібний електрод порівняння; 4 – потенціостат; 5 – капіляр Лугіна; 6 – підставка; 7 – ремінний привід; 8 – електромотор; 9 – комірка.

Висота робочої поверхні циліндричного електрода (зі сталі Ст3) діаметром 0,5 см становила 1 см. Верхню і нижню неробочі частини електрода ізолювали полімерним покриттям із ПВХ. Комірка являла собою скляний стакан ємністю 0,5 л, у якому біля стінок плоско паралельно розміщувались два

нікелеві аноди, по центру встановлювався обертовий циліндричний катод, між електродна відстань складала 42 мм. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали за допомогою потенціостату ПИ-51.1 у триелектродній комірці (рис.1), швидкість сканування складала 2 мВ/с. Перед зняттям поляризаційних кривих на робочу поверхню циліндричного катода (робочого електрода) електроосадували нікелеве покриття при густині струму 1 А/дм² протягом 10 хв. Для дослідження процесу електроосадження товстошарових нікелевих покриттів використовувалось джерело постійного струму АТН-1535. Товщина електроосаджених покриттів складала 300 – 500 мкм. Швидкість обертання циліндричного електрода складала 150 об/хв. Для досліджень використовувался електроліт нікелювання типу Уотса, який готували з реактиви марки х.ч. та ч. Хімлаборректив. Також у електроліт додатково вводили сахарин 0,1 – 6 г/л, блискоутворюючі добавки TS-C та TRSL, диспергатор антипітингову добавку 3 мл/л Nitech Netzmittel. Для комп'ютерного моделювання вторинного розподілу густини струму у між електродному просторі та профілів росту осаду металу використовувался COMSOL MULTYPHYSICS 4.3. На основі вбудованої моделі «Тривалого росту осаду міді»[7] була розроблена «Модель тривалого росту осаду нікелю» (рис.2). Геометричні параметри моделі повністю відповідали експериментальній комірці, що використовувалась для електроосадження покриттів. Основні параметри для моделювання (напруга на комірці та нахил катодної поляризаційної залежності $\Delta i/\Delta \eta$) визначались в процесі експериментальних досліджень з електроосадження нікелевих покриттів на обертовому циліндричному електроді. Оскільки густина струму на анодах була в 10 разів меншою ніж на катодах і складала близько 1 А/дм², згідно даних [8] нахил анодної поляризаційної кривої приймали рівним 100 мА/см²/В. Електропровідність електроліту Уотса згідно [9] приймалась рівною 0,7 См/см. Товщину осадів вимірювали мікрометром МК 25.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Згідно закону Фарадея при катодному виході за струмом близькому до 100% і робочій густині струму 15 А/дм², за 2 год електролізу буде

електроосаджуватись шар нікелю товщиною 370 мкм. Дані моделювання профілю осаду (рис.2 в) узгоджуються із розрахунком товщини гальванічного осаду нікелю. Найменша змодельована товщина осаду в центральній частині катода складає близько 355 мкм, найбільша на краю – 460 мкм. Це пов'язано із порівняно не високою розсіювальною здатністю електроліту нікелювання та конструктивними параметрами електролізера.

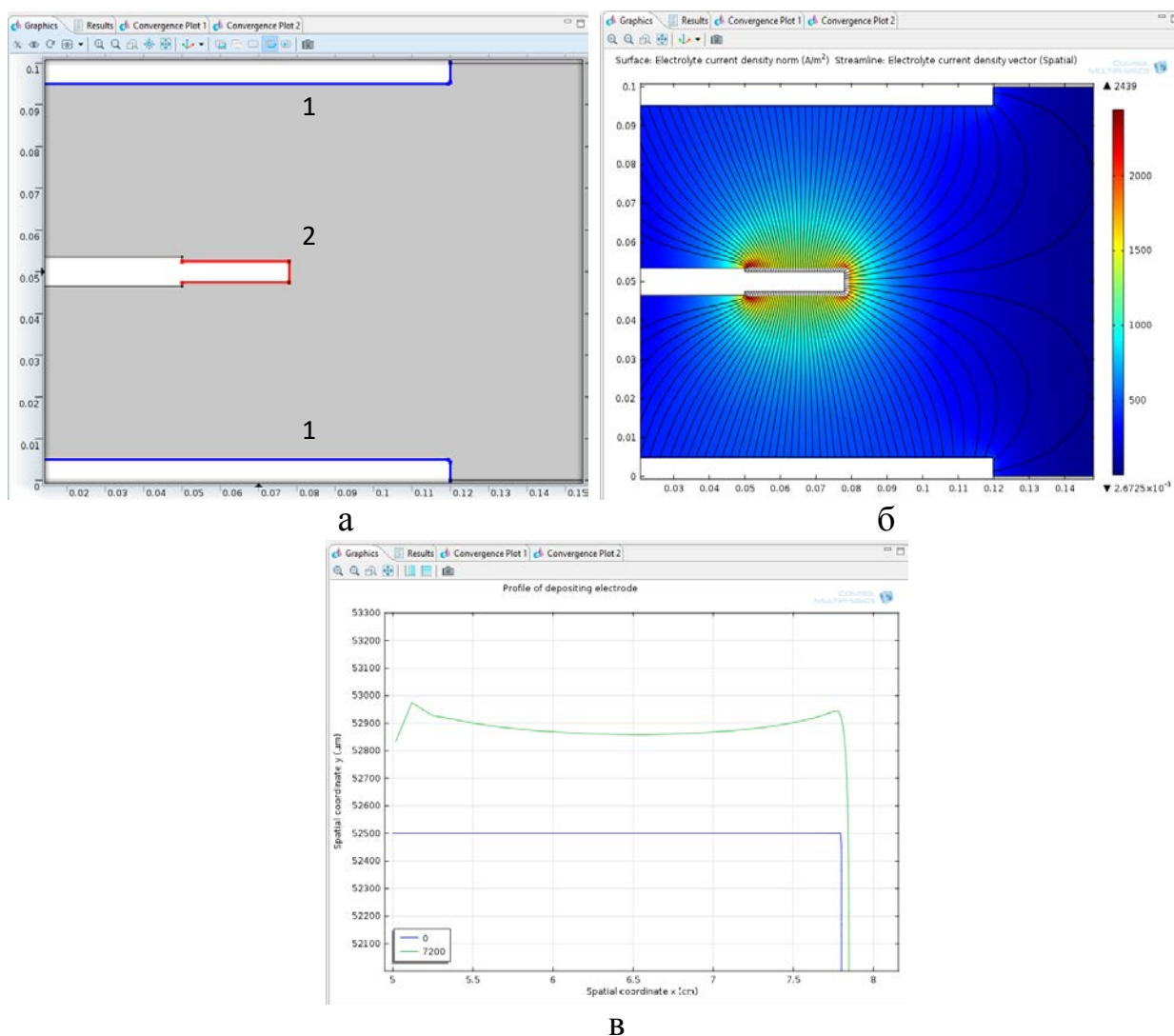


Рис.2. Зображення моделі робочої комірки(а), двомірний графік вторинного розподілу густини струму в міжелектродному просторі комірки(б), профіль катодного осаду через 2 год електроосадження (в). Параметри моделювання: електроліт Уотса без добавок; нахил поляризаційної кривої 476 мА/см²/В; напруга 1,2 В відповідній катодній густині струму 15 А/дм². 1 – робочі поверхні анодів; 2 – робоча поверхня катода

Надалі було здійснено апробацію електроосадження товстошарових нікелевих покриттів з електроліту Уотса, у який вводили добавки диспергатор диспергатор та сахарин (рис.3.).

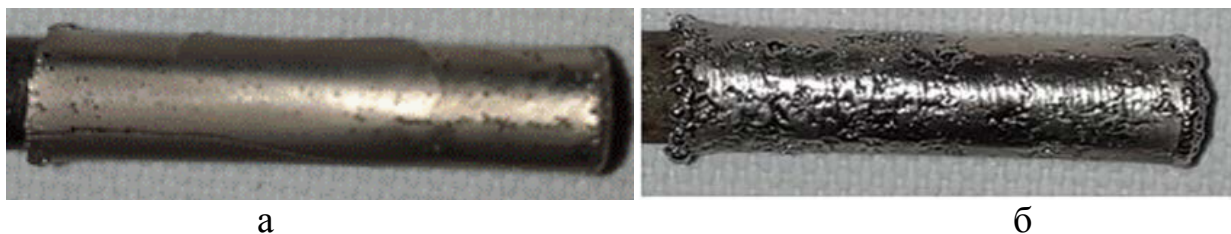
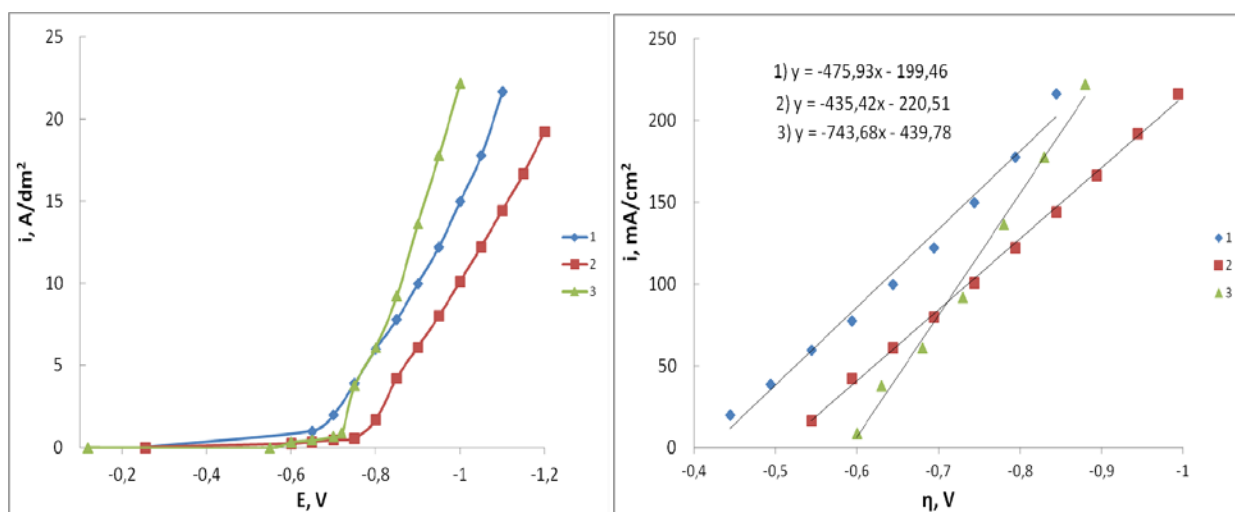


Рис.3. Фотозображення електроосаджених осадів нікелю отриманих в електроліті Уотса рН=3,8, $i=15$ А/дм², тривалість електроосадження 2 год, в електроліт додатково введено: а) добавка диспергатор 3 мл/л; б) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 0,2 г/л

Як видно з рис. 3 а, не дивлячись на наявність диспергатора антипітингової добавки при 15 А/дм² на покритті спостерігаються виразки, крім цього в процесі електроосадження відбулося розтріскування покриття. На далі в електроліт було введено 0,2 г/л сахарину. Згідно літературних даних [11, 12] при концентрації в електроліті сахарину 0,1 – 0,5 г/л відбувається електроосадженню осадів нікелю із мінімальними внутрішніми напруженнями. Однак, як показали подальші дослідження рис.3 б, введення сахарину хоча і усуває розтріскування (напруженість покриття) та сприяє електроосадженню блискучих осадів нікелю, проте за обраної робочої густини струму не усуває раковин та пітингу покриття.

З метою усунення негативних наслідків побічного процесу виділення водню було здійснено підбір рН електроліту нікелювання. Вихідне значення рН 3,8 було обрано через високу катодну густину струму (10 – 15 А/дм²), адже при підвищенні густини струму зростає швидкість виділення водню та підлюговування у прикатодному шарі. Однак, як показали результати проведених досліджень значне усунення пітингу покриття та раковин досягається при рН 4,4 – 4,6. Це можна пояснити наступним. Через інтенсивне обертання катода відбувається оновлення складу електроліту нікелювання та

вмісту протонів у прикатодному шарі, рН 3,8 є за низьким, тобто процес виділення водню протікає більш інтенсивно ніж при рН 4,5.



а б

Рис.4. Поляризаційні криві на обертовому циліндричному катоді, швидкість обертання 200 об/хв, отриманих з Електроліт Уотса, в електроліт додатково введено: 1) добавка диспергатор 3 мл/л; 2) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 0,2 г/л; 3) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 5 г/л, блискоутворювачі TSC 4 мл/л та TRSL 0,1 мл /л.

Наступним етапом досліджень було отримання поляризаційних кривих (рис.4.), нахил яких або похідна $\Delta i/\Delta E$ є необхідними для математичного моделювання електричного поля в між електродному просторі комірки та розрахунку вторинного розподілу густини струму. Як видно з рис.4а лінія 3, при додаванні в електроліт промислових блискоутворювачів відбувається зсув катодної поляризаційної кривої в область більш позитивних значень. Це є наслідком адсорбції добавок. З рис.4б лінія 3, видно, що найбільше значення перенапруги осадження нікелю також спостерігається в електроліті з промисловими блискоутворювачами в діапазоні густин струму до 100 mA/cm^2 (10 A/dm^2), що узгоджується із електроосадженням найбільш блискучих хоча і нерівномірних за профілем покриттів (рис. 5в).

Слід відзначити, що величини $\Delta i/\Delta E$ або $\Delta i/\Delta \eta$ є обернено пропорційними до величини критерію Вагнера, що виражає величину розсіювальної здатності електроліту [12]:

$$KB = \frac{\sigma}{H} \cdot \frac{d\eta}{di} = \frac{\sigma}{H} \cdot \left(\frac{di}{d\eta} \right)^{-1},$$

$\frac{\sigma}{H}$ – співвідношення між питомою електричною провідністю електроліту та відстанню між електродами, $\frac{d\eta}{di}$ – похідна від перенапруги електроосадження металу за густиною струму або поляризованість катода.

Найменше значення нахилу поляризаційної залежності спостерігається в електроліті з додаванням 0,2 г/л сахарину (рис.4 б, лінія 2). Така концентрація цієї добавки крім електроосадження ненапружених осадів нікелю і забезпечує підвищення розсіювальної здатності досліджуваного електроліту нікелювання.

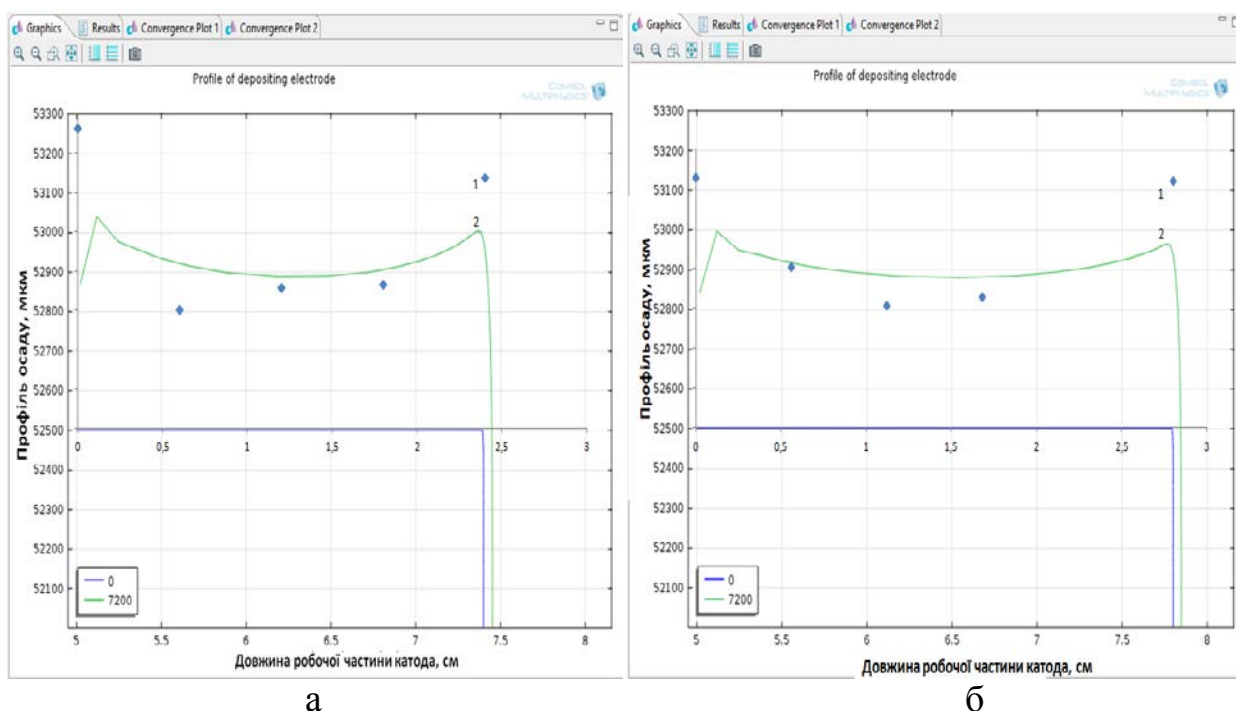


Рис.5. Експериментальні (1) та змодельовані (2) профілі катодних осадів (а, б).

Зразки нікелевих осадів (в, г), в електроліт додатково введено: а, в) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 5 г/л, блискоутворювачі TSC 4 мл/л та TRSL 0,1 мл /л; б, г) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 0,2 г/л. Параметри моделювання профілів осаду: нахил катодної кривої (а) 744 мА/см²/В та (б) 435 мА/см²/В; напруга на комірці (а) 1,1 В та (б) 1,3 В; розрахункова середня густина струму 15 А/дм²

Результати поляризаційних вимірювань та моделювання профілів росту нікелевих осадів добре узгоджуються. Чим меншим є нахил поляризаційної кривої (рис. 4б), тим рівномірнішим є профіль росту катодних осадів (рис. 5). Подібність змодельованих та експериментально визначених профілів осадів є також високою (рис.5), це в свою чергу підтверджує адекватність розробленої моделі.

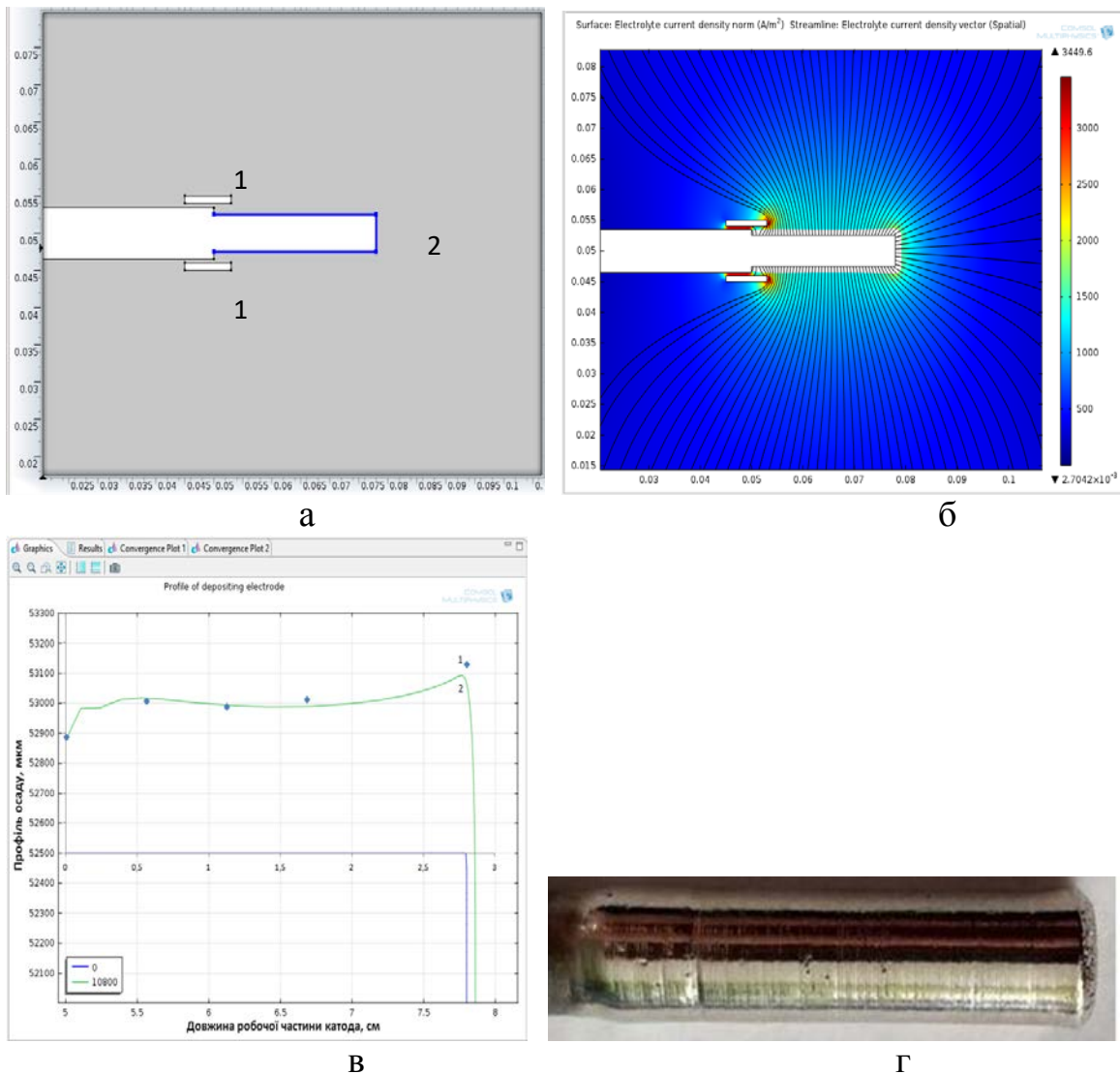


Рис.6. Модель комірки із удосконаленим катодом, що містить струмонепровідний екран (а); двовірний графік вторинного розподілу густини струму та силових ліній (б); експериментальний (1) та змодельований (2) профілі тривалого росту осаду нікелю (в); зразок із отриманим покриттям (г). Параметри моделювання: нахил катодної кривої (б) $435 \text{ mA/cm}^2/\text{V}$; напруга на комірці $1,1 \text{ V}$, що відповідає середній розрахунковій густині струму 13 A/dm^2 ; тривалість електроосадження 3 год . 1 – струмонепровідні екрани; 2 – робоча поверхня катода

В результаті модельних та експериментальних досліджень. Суттєве підвищення рівномірності профілю катодного осаду нікелю було досягнуто при використанні струмонепровідного екрану та робочої густини струму 13 А/дм² (рис.6).

3.Висновки

На основі досліджень морфології катодних осадів нікелю, отриманих на обертовому циліндричному електроді, обґрунтовано величину рН 4,4 – 4,6 сульфатного електроліту нікелювання для отримання якісних товстошарових нікелевих покриттів без пітингу та раковин при густині струму 10 – 15 А/дм².

На основі даних комп'ютерного моделювання тривалого росту катодних осадів в середовищі Comsol Multiphysics та поляризаційних вимірювань обґрунтовано вибір поверхнево-активних добавок електроліту нікелювання. Зокрема запропоновано введення в електроліт нікелювання 0,2 г/л сахарину з метою підвищення розсіювальної здатності та електроосадження блискучих дрібнокристалічних ненапружених осадів нікелю.

Комп'ютерне моделювання вторинного розподілу густини струму у міжелектродному просторі та розміщення струмонепровідного екрану дало змогу, оптимізувати робочу густину струму, удосконалити конструкцію катода та поліпшити рівномірність осаду нікелю. Отримані модельні та експериментальні дані добре узгоджуються, що свідчить про адекватність використовуваної моделі процесу тривалого росту осаду нікелю.

Література

[1] N. Malatji and P.A.I. Popoola Electrodeposition of Composite Materials, Chapter 10, 2016, pp. 206 – 230. dx.doi.org/10.5772/62170

[2] <https://www.fetusa.com/services/electroform-nickel-tooling/>

[3] Parkinson R. Electroforming — a unique metal fabrication process / [https://nickelinstitute.org/media/1674/electroforming_auniquemetalfabricationprocess_10084 .pdf](https://nickelinstitute.org/media/1674/electroforming_auniquemetalfabricationprocess_10084.pdf)

[4] <https://nickel-wiremesh.com/application/electroformed-nickel-mesh-for-electrode/>

[5] J. M. Park, et al., Microfabrication of Ni-Fe Mold Insert via Hard X-ray Lithography and Electroforming Process, *Metals* 2020, 10, 486. doi:10.3390/met10040486

[6] D.Yu. Ushchapovskiy, O.V. Linyuicheva, T.I. Motronyuk, A.S. Tsymbaliuk, Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph. Kyiv.: KNUTD, 2017. pp. 81 – 88.

[7] https://www.comsol.ru/model/download/641551/models.edecm.electrode_in_sulator_growth.pdf

[8] П.С. Мельников, Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991, 384с.

[9] Л.И. Каданер, Справочник по гальваностегии. К.: "Техніка", 1976, 254 с.

[10] Г.А. Садаков, Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987, 288 с.

[11] Вячеславов, П.М., Волянук, Г.А. Электrolитическое формование. Л.: Машиностроение, 1979, 198 с.

[12] K. Bouzek, et al., Current Distribution at the Electrodes in Zinc Electrowinning Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1),1995, pp. 64 – 69.