Молчанов Е.К., Вахрушев А.В. Физико-механическая модель электрохимических процессов формирования микро- и нанокомпозиционного покрытия меди и электрокорунда // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 5. С. 45–56. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.5.05

Molchanov E.K., Vakhrushev A.V. The physical and mechanical model of electrochemical processes of forming copper and electrocorundum micro- and nanocomposite coatings. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2023, no. 5, pp. 45-56. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.5.05

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 5, 2023
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2023.5.05
УДК 519.622.2 : 539.231

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ МЕДИ И ЭЛЕКТРОКОРУНДА

Е.К. Молчанов, А.В. Вахрушев

Удмуртский Федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Российская Федерация

О СТАТЬЕ

Получена: 31 июля 2023 г.
Одобрена: 25 октября 2023 г.
Принята к публикации: 31 октября 2023 г.

Ключевые слова:

математическое моделирование, электрохимия, электрокинетические силы, диффузия, гидродинамика, композитные покрытия, микро- и наночастицы.

АННОТАЦИЯ

Описывается математическая модель и результаты численного исследования электрохимических, диффузных и кинетических процессов соосаждения меди и микро- и наночастиц Al_2O_3 на поверхность медного электрода. Приведен математический аппарат для комплексного физико-химического математического моделирования процессов, сопровождающих формирование нанокомпозиционных покрытий из сернокислых электролитов меднения: электрохимического осаждения меди на поверхности катода, физической адсорбции наночастиц на поверхности катода и роста слоя покрытия. Для описания движения электролита использовалась модель k-ε на базе осредненных уравнений Рейнольдса с демпфирующими функциями согласно модели Abe – Kondoh – Nagano (k-ε AKN). Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. Представлены результаты математического моделирования электрохимического осаждения металлической меди Cu на вращающийся цилиндрический электрод с учетом гидродинамики потока электролита. Массоперенос электроактивных ионов электролита происходит за счет трех основных механизмов: диффузии, миграции, конвекции, и описывается уравнениями конвективной диффузии, исследуется во всем объеме электролитической ячейки. Катодные и анодные процессы описываются на основе третичного распределения тока. Представлены результаты математического моделирования совместного электрохимического осаждения композиционных покрытий $Cu–Al_2O_3$ на вращающийся цилиндрический электрод с учетом гидродинамики потока электролита. Моделирование проводилось во всем объеме электрохимической ячейки, а не только в пределах диффузионного слоя, что позволило учитывать перенос частиц и ионов электролита за счет конвекции и миграции. Проведенное математическое моделирование позволило детально исследовать кинетику указанных процессов и показало удовлетворительное соответствие с экспериментальными результатами.

© ПНИПУ

© **Молчанов Евгений Константинович** – ст. преп. каф. «Нанотехнологии и микросистемная техника», e-mail: molchanov_86@mail.ru.
Вахрушев Александр Васильевич – д. ф.-м. н., проф. каф. «Нанотехнологии и микросистемная техника, e-mail: vakhrushev-a@yandex.ru.

Evgeniy K. Molchanov – Senior Lecturer, Udmurt Federal Research Center, e-mail: molchanov_86@mail.ru.
Alexander V. Vakhrushev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor Udmurt Federal Research Center, e-mail: vakhrushev-a@yandex.ru.

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

THE PHYSICAL AND MECHANICAL MODEL OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES OF FORMING COPPER AND ELECTROCORUNDUM MICRO- AND NANOCOMPOSITE COATINGS

E.K. Molchanov, A.V. Vakhrushev

UdmFRC UB RAS, Izhevsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 31 July 2023
Approved: 25 October 2023
Accepted for publication:
31 October 2023

Keywords:

mathematical modeling, electrochemistry, electrokinetic forces, diffusion, hydrodynamics, composite coatings, micro- and nanoparticles.

ABSTRACT

The article describes a mathematical model and the results of a numerical study of electrochemical, diffuse and kinetic processes of co-deposition of metallic copper and micro- and nanoparticles of electrocorundum on the surface of a metal electrode. A mathematical apparatus for complex physical and chemical mathematical modeling of the processes accompanying the formation of nanocomposite coatings from copper sulphate electrolytes is presented, i.e. the electrochemical deposition of metallic copper on the cathode surface, physical adsorption of micro- and nanoparticles on the cathode surface and growth of the coating layer. To describe the movement of the electrolyte, the k-ε model based on the averaged Reynolds equations with damping functions according to the Abe – Kondoh – Nagano model (k-ε AKN) was used. The modelling results are compared with the experimental data. The mathematical modeling results of the electrochemical deposition of metallic copper Cu on a rotating cylindrical electrode are presented. The mass transfer of the electroactive electrolyte ions occurs due to three main mechanisms: diffusion, migration and convection. Ion and particle mass transfer is described by the equations of convective diffusion and studied in the entire volume of the electrolytic bath. The cathodic and anodic processes are described on the basis of the tertiary current distribution. The mathematical modeling results of the joint electrochemical deposition of Cu-Al2O3 composite coatings on a rotating cylindrical electrode are presented taking into account the hydrodynamics of the electrolyte flow. The simulation is carried out in the entire volume of the electrochemical cell, and not only within the diffusion layer, which allows taking into account the transfer of electrolyte particles and ions by convection and migration. The current numerical study made it possible to investigate in detail the kinetics of these processes and showed good agreement with the experimental results.

© PNRPU

Введение

Одним из способов нанесения микро- и нанокомпозиционных покрытий (КЭП) меди и электрокорунда на металлическую поверхность машиностроительных деталей является процесс совместного электрохимического осаждения (СЭО). Покрытие формируется благодаря двум процессам, протекающим одновременно: электрохимическое осаждение металлической меди на поверхности катода и физическая адсорбция наночастиц на поверхности катода.

Схематически процесс совместного электрохимического осаждения отображен на рис. 1.

Покрытия, полученные данным способом, обладают рядом уникальных физических, химических и эксплуатационных характеристик [1–17].

Наличие на поверхности твердого деформируемого тела тонкого слоя композиционного покрытия существенно повышает прочностные и эксплуатационные свойства готового изделия.

Однако применение микро- и нанокомпозиционных покрытий в промышленности сдерживает отсутствие отработанных технологических процессов, математических моделей, обобщающих результаты ранее проведенных экспериментальных работ. Исторически первые модели, описывающие исследуемый процесс СЭО, базировались на принципе механического захвата частиц растущим слоем гальванического покрытия и не имели подтверждающих их экспериментальных данных. Развитием темы послужили многошаговые модели Bazzard и Boden, Guglielmi, Kariapper и Foster, Celis, Roos и Buelens, Valdes [18]. Однако эти модели включали в себя большое количество эмпирических параметров.

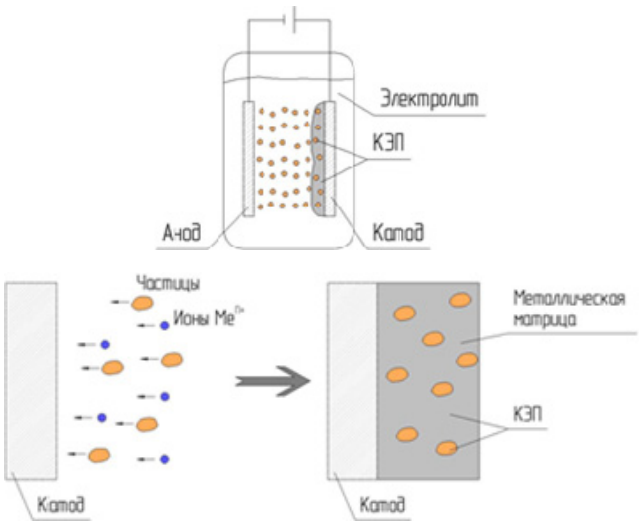


Рис. 1. Процесс совместного электрохимического осаждения

Fig. 1. Co-electrochemical deposition process

Ряд авторов [19–22] использовали уравнения конвективной диффузии для описания массопереноса электроактивного вещества и частиц дисперсной фазы. Но влияние движения электролита учитывалось в этих моделях лишь изменением величины диффузионного слоя вблизи поверхности рабочего электрода, в пределах которого проводилось моделирование, а действие электрокинетических сил не учитывалось вовсе. Результаты вычислений с указанными допущениями не обеспечивают данные, адекватно совпадающие с результатами эксперимента, поэтому актуальность и целесообразность разработки методики исследования процесса с использованием методов численного моделирования вполне обоснована.

СЭО является сложным многофакторным процессом, в котором на свойства КЭП влияет большое число параметров осаждения. Применение в качестве дисперсной фазы веществ, находящихся в микро- и наноразмерном состоянии, еще больше усложняет процесс СЭО, поскольку на свойства КЭП оказывает влияние дисперсность, концентрация, форма, химический состав, кристаллическая структура наночастиц, а также состав и концентрация поверхностно-активных веществ в растворе. Следует отметить, что механизм формирования данного класса композиционных покрытий изучен недостаточно. Настоящая работа направлена на разработку математического аппарата и на моделирование электрохимических процессов и гидродинамики электролита в ячейке с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) при осаждении КЭП Cu–Al_2O_3 из сернокислого электролита. В моделировании использованы предыдущие работы авторов [23; 24].

1. Математическая модель

Произведено моделирование экспериментального процесса СЭО [25; 26]. В исследуемой экспериментальной работе осаждение нанокомпозиционных покрытий Cu и наночастиц электрокорунда Al_2O_3 диаметром 50 нм проводилось из цилиндрической электрохимической ячейки с вращающимся внутренним электродом (катодом). Геометрические размеры электрохимической ячейки приведены на рис. 2.

Математическая модель включает в себя уравнения, описывающие массоперенос электроактивного вещества в электролите, гидродинамику потока жидкости и изменение электромагнитного поля.

В указанную математическую модель входят: осредненные уравнения Рейнольдса, уравнение неразрывности, ответственные за описание потока электролита; уравнение конвективной диффузии, описывающее массоперенос ионов электролита и наночастиц, а также уравнения Максвелла для описания действия электромагнитных сил. Как видно из рис. 2, геометрическая модель и граничные условия в задаче обладают осевой симметрией, поэтому модель можно упростить за счёт перехода к двумерной осесимметричной постановке задачи.

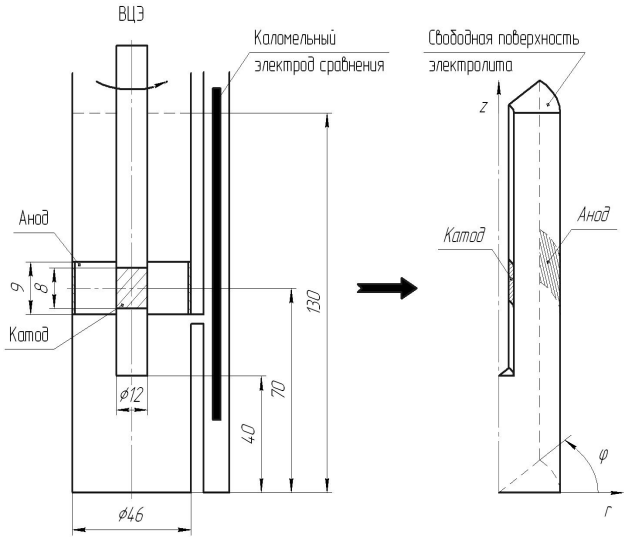


Рис. 2. Размеры электрохимической ячейки

Fig. 2. Dimensions of the electrochemical cell

Осредненное уравнение Рейнольдса [27]:

$$\rho\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t}+\rho\mathbf{U}\cdot\nabla\mathbf{U}= \\ =\nabla\left[-P+\left(\mu+\mu_T\right)\left(\nabla\mathbf{U}+\left(\nabla\mathbf{U}\right)^{\mathrm{T}}\right)-\frac{2}{3}\rho k\mathbf{I}\right]+\mathbf{G}, \quad (1)$$

где $\mathbf{U}$ – вектор осредненной скорости движения жидкости, P – осредненное давление, ρ – плотность электролита, μ – динамическая вязкость электролита, которая зависит только от физических свойств электролита, μ_T – турбулентная динамическая вязкость, которая учитывает влияние флуктуации вектора скорости потока жидкости, k – кинетическая энергия турбулентности, ε – турбулентная диссипация энергии, $\mathbf{G}$ – вектор объемных внешних сил, $\mathbf{I}$ – единичный вектор.

Вектор $\mathbf{G}$ отвечает за внешнее воздействие на рассматриваемую систему, в работе принято, что внешние силы на систему не действуют, естественная конвекция отсутствует.

Уравнение неразрывности:

$$\Delta\mathbf{U}=0. \quad (2)$$

Уравнения переноса кинетической энергии турбулентности k и турбулентной диссипации энергии ε, а также соотношение для определения турбулентной вязкости μ_T имеют следующий вид:

$$\rho\frac{\partial k}{\partial t}+\rho\mathbf{U}\cdot\nabla k=\nabla\cdot\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\nabla k\right]+P_k-\rho\varepsilon, \quad (3)$$

$$\rho\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}+\rho\mathbf{U}\cdot\nabla\varepsilon=\nabla\cdot\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon}\right)\nabla\varepsilon\right]+C_{\varepsilon1}\frac{\varepsilon}{k}P_k-f_\varepsilon C_{\varepsilon2}\rho\frac{\varepsilon^2}{k}, \quad (4)$$

$$P_k=\mu_T\left(\frac{\nabla\mathbf{U}}{\nabla\mathbf{U}+\nabla\mathbf{U}^T}-\frac{2}{3}\left(\nabla\cdot\mathbf{U}\right)^2\right)-\frac{2}{3}\rho\kappa\nabla\cdot\mathbf{U}, \quad (5)$$

$$\mu_T = \rho f_\mu C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad (6)$$

где $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, C_μ, σ_k, σ_ε – постоянные модели, P_k – скорость продуцирования кинетической энергии турбулентности, a f_ε, f_μ – демпфирующие функции. Постоянные модели и демпфирующие функции описаны в работе [28].

Перенос электроактивного вещества – ионов меди Cu^{2+} – и наночастиц в суспензии, описывается следующим уравнением:

$$\frac{\partial c_\mathrm{i}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_\mathrm{i} = 0, \quad (7)$$

где i обозначает компонент раствора (ион или наночастица), $\mathbf{N}_i$ – поток вещества, который в свою очередь описывается уравнением (20). Уравнение конвективной диффузии Нернста – Планка имеет вид:

$$\mathbf{N}_\mathrm{i} = -D_\mathrm{i}\nabla c_\mathrm{i} - z_\mathrm{i}\mu_i F c_\mathrm{i}\nabla\varphi_l + c_\mathrm{i}\mathbf{U}, \quad (8)$$

где D_i – коэффициент диффузии, c_i – концентрация в объеме электролита, z_i – зарядовое число, μ_i – электрофоретическая подвижность, F – константа Фарадея, φ_l – потенциал электролита.

Потенциал электролита φ_l определяется параметрами электрического поля, которое описывается уравнением Пуассона для электрического потенциала:

$$-\nabla\cdot\left(\boldsymbol{\varepsilon}\nabla\phi_l\right) - F\sum_i z_i c_i = 0, \quad (9)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}$ – диэлектрическая проницаемость.

Уравнение (9) выводится из уравнений Максвелла с учетом следующих допущений: применено условие потенциальности электрического поля, ионы меди и заряженные частицы являются единственными носителями заряда, другие ионы раствора: сульфат- ионы SO_4^{2-} и ионы водорода H^+, в переносе заряда не участвуют, газовыделение молекул H_2 и O_2 на электродах не происходит.

Уравнение Пуассона замыкает систему уравнений. Система уравнений описывает процессы перераспределения ионов и заряженных частиц вблизи поверхности катода, что позволяет проводить моделирование формирования двойного электрического слоя и диффузионного слоя вблизи электрода.

Краевые условия. Граничные условия: на неподвижных участках расчетной области (внутренних поверхностях наружного цилиндра) принято условие неподвижности. На границе ВЦЭ принято условие, что жидкость перемещается в касательном направлении к границе ВЦЭ с линейной скоростью, равной $\omega \cdot r$, где ω – угловая скорость вращения ВЦЭ, а r – радиус ВЦЭ. На осевой границе симметрии принято граничное условие, позволяющее жидкости течь в касательном направлении к границе, но не в нормальном, верхняя граница расчетной области является свободной поверхностью, жидкость может двигаться в любом направлении, но не в вертикальном.

Электрохимическое восстановление меди на катоде и окисление на аноде описывается следующим уравнением:

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu_m^0,\ \Delta\varphi_{eq} = +0{,}38\,(\mathrm{V}), \quad (10)$$

где Cu^{2+} – ионы меди, находящиеся в растворе электролита, $Cu_m{}^0$ – атомы меди, осажденные на поверхности электрода или окисляемые на аноде, $\Delta\varphi_{eq}$ стандартный электродный потенциал реакции (10). Поскольку стандартный электродный потенциал реакции положительный и больше реакции восстановления ионов водорода, то газовыделение молекул водорода не происходит, исходя из этого величину стандартного электродного потенциала реакции (10) в дальнейшем можно не учитывать.

Теория третичного распределения тока определяет интенсивность протекания электрохимической реакции и определяется уравнением Батлера – Фольмера:

$$i_n = i_0\left(\frac{c_i}{c_i^b}\right)^v \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta_s^a\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_a F}{RT}\eta_s^c\right)\right], \quad (11)$$

где c_i^b – объемная концентрация ионов Cu^{2+}; α_a, α_c – коэффициенты переноса анодной и катодной реакций; $\eta_s{}^a$, $\eta_s{}^c$– перенапряжения на аноде и катоде, i_0 – ток обмена, R –универсальная газовая постоянная, T – температура электролита.

Перенапряжение на электроде – движущая сила электрохимической реакции, происходящей на нем, определяется в соответствии с уравнением:

$$\eta_s^k = V_s^k - \varphi_l^k, \quad (12)$$

где надстрочный индекс k обозначает тип электрода (а – анод; с – катод), V_s^k – электрический потенциал соответствующего электрода, φ_l^k – электрический потенциал в электролите вблизи поверхности электрода.

Напряжение электрохимической ячейки ΔU определяется как разность между потенциалами электродов:

$$\Delta U = V_s^a - V_s^c. \quad (13)$$

Адсорбция и десорбция наночастиц с поверхности электрода описывается реакцией:

$$P \underset{r_p^d}{\overset{r_p^a}{\Leftrightarrow}} P_\mathrm{a}, \quad (14)$$

где P – взвешенная в растворе наночастица Al_2O_3, P_a – адсорбированная на поверхности электрода наночастица Al_2O_3, $r_\mathrm{p}{}^a$ и $r_\mathrm{p}{}^d$ – скорости протекания прямой и обратной реакций.

В работе принято допущение, что процесс десорбции не протекает и все частицы, адсорбированные на

поверхности катода, необратимо перекрываются матрицей растущего гальванического осадка.

Для описания интенсивности процесса адсорбции используется уравнение изотермы адсорбции:

$$r_p^a = k_p^a c_\text{p} RT, \tag{15}$$

где $k_p{}^a$ – коэффициент адсорбции, c_p – концентрация наночастиц в непосредственной близости с поверхностью катода.

Поскольку электрический потенциал соответствующего электрода является относительной величиной и на скорость протекания электрохимической реакции оказывает влияние лишь разность потенциалов между электродами, то изменение электрического потенциала в ходе процесса СЭО можно задать только на одном из электродов, в то время как на другом электроде его можно принять постоянным. В таком случае граничные условия для системы уравнений массопереноса электроактивного вещества можно описать как:

на катоде:

$$\mathbf{N}_i = \frac{1}{F \cdot z_i} i \cdot \mathbf{n}, \tag{16}$$

$$\mathbf{N}_\text{p} = r_p^a \cdot \mathbf{n}, \tag{17}$$

$$V_s^c = U = f(t); \tag{18}$$

на аноде:

$$\mathbf{N}_i = -\frac{1}{F \cdot z_i} i \cdot \mathbf{n}, \tag{19}$$

$$V_s^a = 0, \tag{20}$$

$$\mathbf{N}_p = 0. \tag{21}$$

на других поверхностях и границах:

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_p = 0, \; V_s = 0. \tag{22}$$

Начальные условия. В качестве начальных условий принимаются такие условия, при которых считается что жидкость в электрохимической ячейке не двигается, естественная конвекция отсутствует, концентрация ионов раствора и наночастиц в электролите равномерна по всему объему электрохимической ячейки.

В начальный момент времени объемные концентрации ионов Cu^{2+} и взвешенных наночастиц Al_2O_3 равны своим исходным величинам, поверхностная концентрация адсорбированных ионов Cu^{2+} и наночастиц Al_2O_3 на электроде и напряжение между электродами равны 0.

Получена замкнутая система дифференциальных уравнений в частных производных. Модель включает 9 уравнений в частных производных, а именно три осредненных уравнения Рейнольдса (1), уравнение неразрывности (2), уравнение переноса кинетической энергии турбулентности (3), уравнение переноса турбулентной диссипации энергии (4), два уравнения сохранения массы (7) и уравнение Пуассона для электрического потенциала (9). Модель включает 9 неизвестных, а именно: три вектора осредненной скорости потока (**U**), осредненное давление (P), кинетическая энергия турбулентности (k), турбулентная диссипация энергии (ε), концентрация ионов Cu^{2+} (c_i), концентрация наночастиц Al_2O_3 (c_p), потенциал электролита (φ_l). Для их решения задано достаточное количество начальных и граничных условий. Численное интегрирование производится методом конечных элементов.

2. Тестовые расчеты

С целью апробации модели и определения пределов адекватного моделирования потока электролита в ячейке с ВЦЭ проведено численное исследование тестовой задачи. Осуществлено сравнительное исследование результатов эксперимента с результатами моделирования тестовой задачи – хорошо экспериментально изученного потока жидкости между вращающимися цилиндрами.

В ходе моделирования обнаружено, что при плавном увеличении числа Рейнольдса системы с внутренним вращающимся цилиндром и неподвижным наружным происходят последовательные трансформации потока [29] с образованием различных типов течений: при числах Рейнольдса до 200 поток представляет собой ламинарное круговое течение Куэтта (рис. 3, *a*), при дальнейшем увеличении числа Рейнольдса поток трансформируется и образуется второй тип течения – вихри Тейлора (рис. 3, *b*), который стабилен при числах Рейнольдса от 250 до 1200, при дальнейшем увеличении числа Рейнольда поток переходит в следующий стабильный тип течения – волнообразные вихри (рис. 3, *c*), который стабилен в течение оставшегося промежутка времени моделирования.

Низкорейнольдсовая модификация модели k-ε RANS позволяет качественно описать параметры потока жидкости, однако при этом обнаружено, что переходы между видами течений в модели происходили при несколько больших значениях чисел Рейнольдса по сравнению с экспериментальной работой, что объясняется наличием в эксперименте факторов, связанных с несимметричностью геометрии, шероховатостью стенок цилиндров или их несоосностью, а также связанных с различного рода включениями в жидкости, которые способствуют потере устойчивости потока и не могут быть учтены в математической модели.

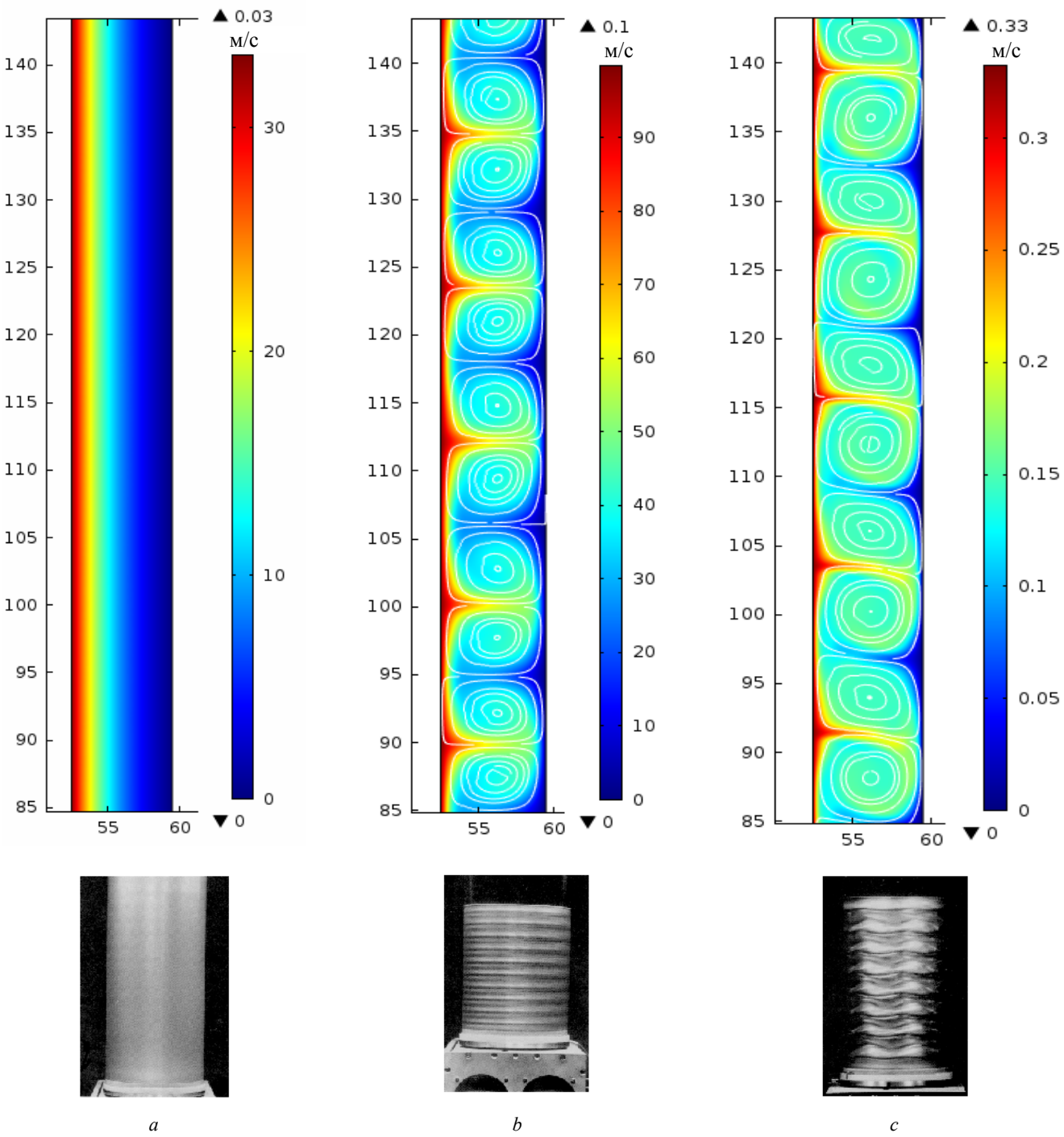


Рис. 3. Различные виды течений: *a* – течение Тейлора, Re 200; *b* – вихри Куэтта, Re 1000; *c* – волнообразные вихри, Re 1800

Fig. 3. Different types of fluid flows: *a* – Taylor current, Re 200; *b* – Couette vortices, Re 1000; *c* – wave-like vortices, Re 1800

3. Численные расчеты формирования нанокомпозиционного покрытия меди и электрокорунда

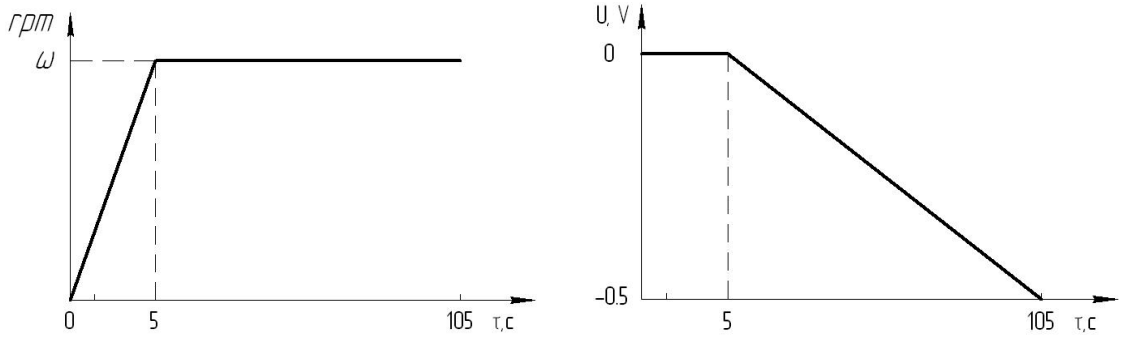
Исследование проводилось при движении электролита, вызванном вращением ВЦЭ. Время моделирования было ограничено 105 с, при этом частота вращения ВЦЭ плавно изменялась от 0 до заданного значения за первые 5 с моделирования, а далее оставалась постоянной, напряжение электрохимической ячейки изменялось от 0 до –0,5 В при частоте развертки 5 мВ/с в соответствии с рисунком ниже.

Моделирования производились на конечно-элементной сетке, представленной на рис. 5, количество элементов – 36 368.

Моделирование гидродинамики электролита без учета электрохимических реакций и массобмена электроактивного вещества проводилось на частотах вращения ВЦЭ 1000, 1500 и 2000 об./мин. Результаты приведены на рис. 6.

Было также проведено исследование электрохимического осаждения меди на катоде без присутствия в электролите наночастиц. В ходе расчета учитывался массоперенос ионов электролита во всей электрохимической ячейке, моделирование проводилось для изучения влияния гидродинамики потока на параметры осаждения.

Обнаружено, что на всех исследуемых частотах вращения ВЦЭ при достижении разности напряжения между электродами величины порядка –0,4 В относительно каломельного электрода определяющей стадией протекания электрохимической реакции осаждения меди на катоде становится стадия подвода электроактивных ионов меди Cu^{2+} к поверхности катода.



a *b*

Рис. 4. Параметры осаждения: *a* – скорость вращения ВЦЭ; *b* – разность напряжения

Fig. 4. Deposition parameters: *a* – rotational speed of RCE; *b* – cell voltage

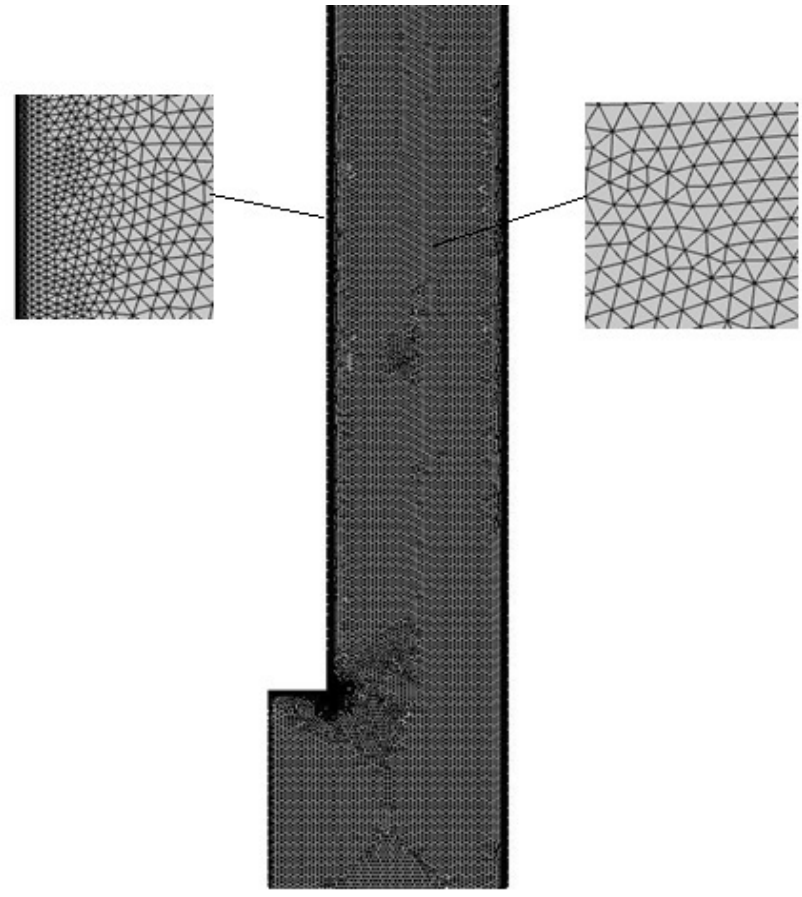


Рис. 5. Конечно-элементная сетка модели

Fig. 5. Finite element mesh of the model

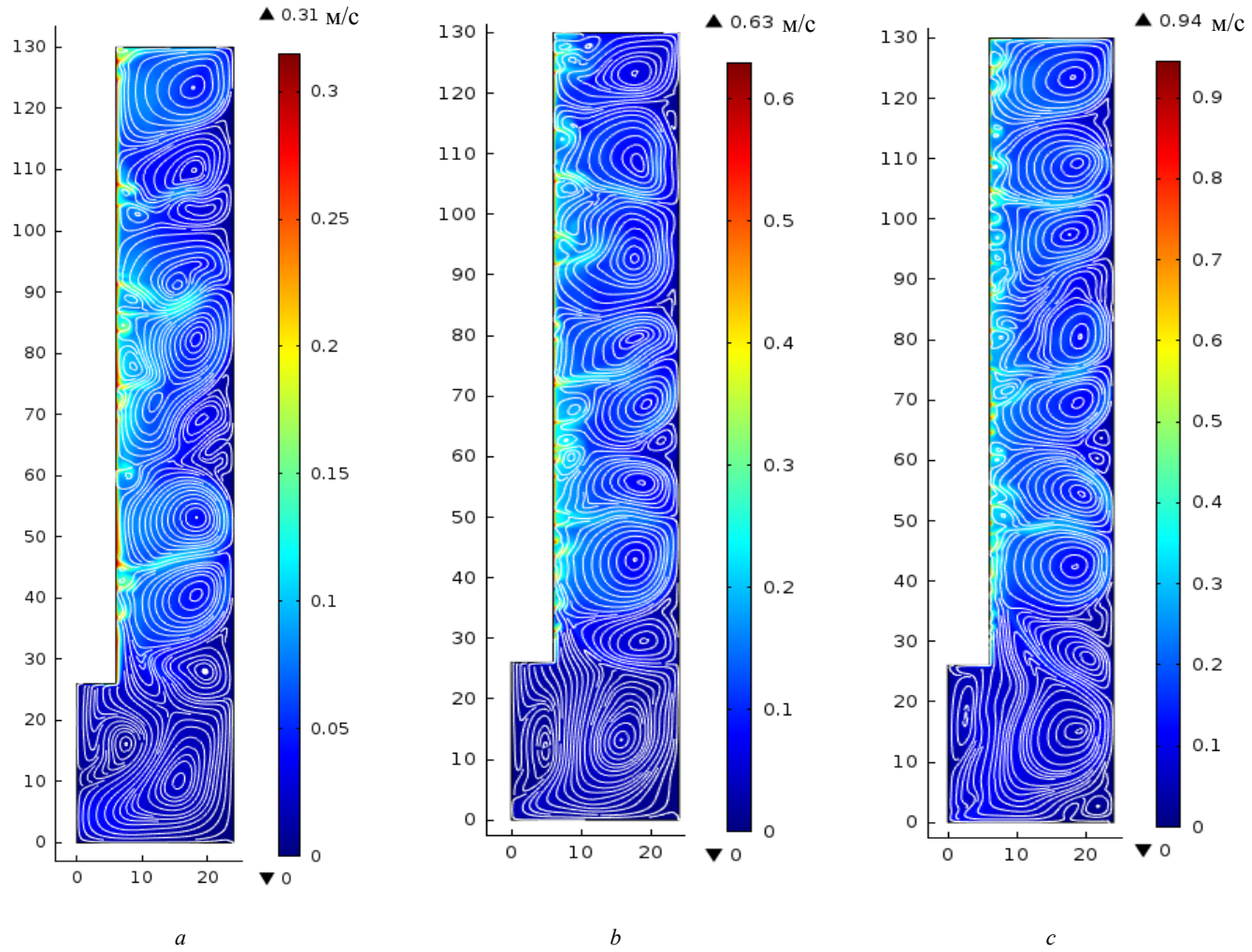


Рис. 6. Скорости потока жидкости при различных оборотах ВЦЭ: *a* – 1000 об./мин; *b* – 1500 об./мин; *c* – 2000 об./мин

Fig. 6. Fluid flow rates at different rotating speeds: *a* – 1000 rpm; *b* – 1500 rpm; *c* – 2000 rpm

Концентрация ионов Cu^{2+} вблизи поверхности катода при этом снижается до значений, близких к нулю. Из-за ограниченности скорости диффузии скорость протекания электрохимической реакции достигает некоторого предельного значения, характеризующегося значением предельной диффузионной плотности тока. Для каждой частоты вращения ВЦЭ она разная, и ее значение возрастает при увеличении частоты вращения ВЦЭ.

Предельная диффузионная плотность тока обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя, слою вблизи поверхности катода, в пределах которого концентрация ионов меди Cu^{2+} снижается от своего объемного значения до нуля возле поверхности катода. Значения предельной плотности тока, определенные при моделировании, приведены в табл. 1.

Поляризационные кривые представлены на рис. 7. Из анализа результатов можно сделать следующий вывод: при работе электрохимической ячейки в диффузно-контролируемом режиме осаждения происходит осцилляция значений мгновенной плотности тока возле своих предельных величин.

Таблица 1

Предельная плотность тока

Table 1

Ultimate current density

Частота вращения электрода, об/мин	Предельная плотность тока, мА/см^2		
	эксперимент [25; 26]	моделирование	
		значение	погрешность, %
500	31	29	6,45
1000	50	51,6	3,2
1500	67	67,1	0,15

Как следствие, можно сделать вывод, что вблизи поверхности катода формируется нестационарный диффузионный слой, величина которого зависит от мгновенных параметров гидродинамики электролита вблизи поверхности катода.

На рис. 8 представлен график распределения концентрации ионов Cu^{2+} в радиальном направлении на уровне высоты 70 мм относительно основания электрохимической ячейки в близкие между собой моменты времени при частоте вращения ВЦЭ 1000 об./мин.

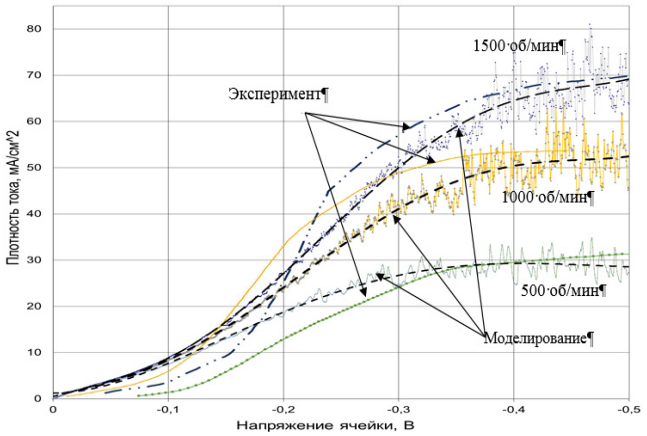


Рис. 7. Результаты моделирования процесса осаждения во всем объеме электролита с учетом гидродинамики электролита

Fig. 7. The simulation results of deposition in the entire volume of the electrolyte

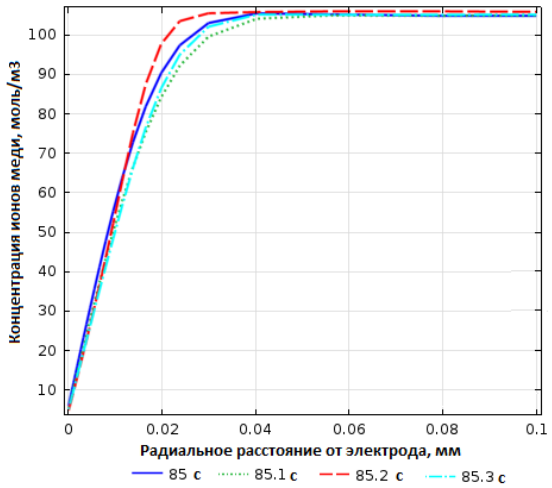


Рис. 8. Профиль концентрации ионов Cu^{2+} в радиальном направлении вблизи поверхности катода в различные, но близкие между собой промежутки времени

Fig. 8. Concentration profile of Cu^{2+} ions in the radial direction near the cathode surface at time intervals different but close to each other

Определено, что величина диффузионного слоя при достижении предельной плотности тока изменяется в широких пределах. Так, для частоты вращения ВЦЭ 500 об./мин толщина диффузионного слоя изменяется в пределах от 30 до 60 мкм, для 1000 об./мин – 20–50 мкм, для 1500 об./мин – от 15 до 40 мкм.

На этом основании можно сделать вывод, что общепринятая концепция стационарного диффузионного слоя возле ВЦЭ неприменима при моделировании электрохимических процессов в диффузно-ограниченной области осаждения.

Моделирование процесса СЭО проводилось при объемной концентрации наночастиц Al_2O_3 39, 120 и 158 г/л и только при частоте вращения ВЦЭ 1500 об/мин.

Параметры осаждения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры осаждения

Table 2

Deposition parameters

Параметр	Значение
Состав электролита:	0,1 М $CuSO_4$ и 1,2 М H_2SO_4
Концентрация наночастиц Al_2O_3 диаметром 50 нм	39, 120 и 158 г/л

Результаты математического моделирования процесса совместного электрохимического осаждения меди и наночастиц электрокорунда представлены на рис. 9 в виде зависимостей содержания частиц в КЭП от плотности тока при различных концентрациях частиц Al_2O_3 39, 120 и 158 г/л в растворе.

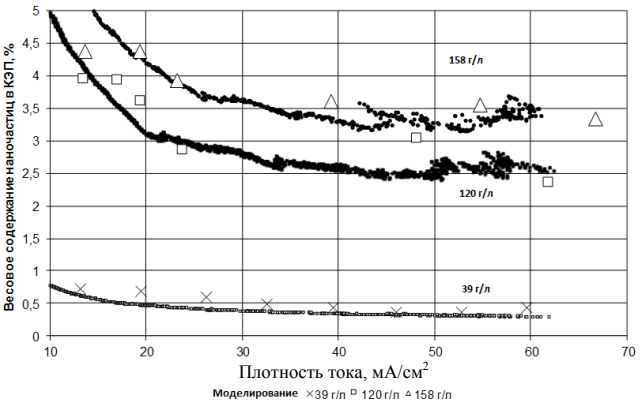


Рис. 9. Зависимость содержание наночастиц в КЭП

Fig. 9. Dependence of the content of nanoparticles

На рис. 9 также представлены точки (крестик, квадрат и треугольник), характеризующие значения, полученные экспериментально.

Как видно, результаты математического моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными на всех исследуемых концентрациях наночастиц в диапазоне изменения плотности тока от 10 мА/см^2 до предельного исследуемого значения плотности тока. Однако, стоит отметить, что в диапазоне значений плотности тока от 25 до 45 мА/см^2 при концентрации наночастиц 120 и 158 г/л недостаточно экспериментальных данных для однозначного утверждения, что модель позволяет качественно описать процесс.

Заключение

1. Сформулирована физико-математическая модель формирования микро- и нанокомпозиционного покрытия, учитывающая гидродинамику электролита, процессы электрохимического осаждения металла и адсорбции наночастиц на поверхности рабочего электрода. Разработана математическая модель СЭО наночастиц Al_2O_3 и металлической матрицы Cu, объединяющая в себе массоперенос электроактивных ионов и наночастиц во

всем объеме электролита, электродные реакции, адсорбцию ионов и наночастиц на поверхности электрода, а также влияние движения жидкости на массоперенос электроактивных веществ к поверхности электрода.

2. Впервые обнаружено, что на исследуемых режимах работы электрохимической ячейки при достижении плотности тока, равной предельной, вблизи поверхности ВЦЭ из-за движения электролита образуется нестационарный диффузионный слой.

3. Результаты численного решения задачи находятся в удовлетворительном соответствии с результатами экспериментальных исследований.

4. Разработанная методика исследования процесса СЭО выявляет закономерности, возникающие при проведении электрохимического осаждения композиционных покрытий и может быть использована при отработке технологического процесса на производстве.

5. Дальнейшие исследования будут направлены на моделирование других типов покрытий, формируемых методом совместного электрохимического осаждения, а также на накопление результатов расчетов для обучения нейронных сетей, позволяющих выполнять анализ и определение оптимальных параметров осаждения и свойств покрытий [30–32].

Библиографический список

1. Raghavendra C.R., Basavarajappa S., Sogalad I. Comparative study on Ni and Ni-α-Al2O3 nano composite coating on Al6061 substrate material // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 24. – P. 975–982. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.410

2. Raghavendra C.R., Basavarajappa S., Sogalad I. A review on Ni based nano composite coatings // Materials Today: Proceedings. – 2021 – Vol. 39. – P. 6–16. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.810

3. Pinate S., Leisner P., Zanella C. Wear resistance and self-lubrication of electrodeposited Ni-SiC:MoS2 mixed particles composite coatings // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 421. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127400

4. Electrochemical behavior and electro-crystallization mechanism of Cu-Ni/Nano-Al_2O_3 coating with a deposition current density dependence / Y. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, J. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 952. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169988

5. Ayoola A., Fayomi O., Popoola A. Anticorrosion properties and thin film composite deposition of Zn-SiC-Cr_3C_2 coating on mild steel // Defence Technology. – 2019. – Vol. 15. – P. 106–110. DOI: 10.1016/j.dt.2018.04.008

6. Wang Y., Qi Y. Study on electrodeposition of ZnNi/Al_2O_3 composite coating on 40Mn steel and its corrosion behavior in simulated concrete pore solution // International Journal of Electrochemical Science. – 2022. – Vol. 17. DOI: 10.20964/2022.10.46

7. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // Journal of The Electrochemical Society. – 1972. – Vol. 119. – P. 137–146. DOI: 10.1149/1.24043

8. Guo H., Qin Q., Wang A. Mass transport process of solid particles in composite electrodeposition // Electrochem. Soc. – 1988. – Vol. 46. – P. 8–18

9. Fransaer J. Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals // Journal of The Electrochemical Society. – 1992 – Vol. 139. – P. 413–420. DOI: 10.1149/1.2069233

10. Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // Transactions of the IMF. – 2014. – Vol. 92. – P. 83–98. DOI: 10.1179/0020296713Z.000000000161

11. Walsh F.C., Wang S., Zhou N. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges // Current Opinion in Electrochemistry. – 2020. – Vol. 20. – P. 8–19. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.01.011

12. Magnetic and electrical transport properties of electrodeposited Ni–Cu alloys and multilayers / I. Bakonyi, E. Toth-Kadar, J. Toth, T. Becsei, T. Tarnoczi, P. Kamasa // J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11. – P. 963–973. DOI: 10.1088/0953-8984/11/4/004

13. Structural characterization of electro-codeposited Ni–Al_2O_3–SiC nanocomposite coatings / M. Alizadeh, M. Mirak, E. Salahinejad, M. Ghaffari, R. Amini, A. Rossta // J. Alloys. Compd. – 2014. – Vol. 611. – P. 161–166. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.181

14. Li R., Hou Y., Liang J. Electro-codeposition of Ni–SiO_2 nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with improved corrosion resistance // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 367. – P. 449–458. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.241

15. Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition / H. Gülb, F. Kılıc, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut // Appl. Surf. Sci. – 2012 – Vol. 258. – P. 4260–4267. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.12.069

16. Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles // A review, Metals. – 2014. – Vol. 4. – P. 65–83. DOI: 10.3390/met4010065

17. Aliofkhazraei M. Development of electrodeposited multilayer coatings: A review of fabrication, microstructure, properties and applications // Applied Surface Science Advances. – 2021. – Vol. 6. – P. 100–141. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100141

18. Frank C.W., Shuncai W., Nan Z. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges // Current Opinion in Electrochemistry. – 2020. – Vol. 20. – P. 8–19. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.01.011

19. Hwang B.J., Hwang J.R. Kinetic model of anodic oxidation of titanium in sulphuric acid // Journal of Applied Electrochemistry. – 1993. – Vol. 23. – P. 1056–1062. DOI: 10.1007/BF00266129

20. Huerta M.E., Pritzker M.D. EIS and statistical analysis of copper electrodeposition accounting for multi-component transport and reactions // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 594. – P. 118–132. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.05.026

21. Lee J., Talbot J.B. A model of electrocodeposition on a rotating cylinder electrode // Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 154. – P. 70–77. DOI: 10.1149/1.2398819

22. Eroglu D., West A.C. Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 160. – P. 354–360. DOI: 10.1149/2.052309jes

23. Vakhrushev A.V. Computational multiscale modeling of multiphase nanosystems. Theory and applications. – Waretown, New Jersey, USA: Apple Academic Press, 2017. – 402 p. DOI: 10.1201/9781315207445

24. Vakhrushev A.V., Molchanov E.K. Hydrodynamic modeling of electrocodeposition on a rotating cylinder electrode // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 654. – P. 29–33. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.654.29

25. Stojak J.L., Talbot J.B. Effect of particles on polarization during electrocodeposition using a roatatig cylinder electrode // Journal of Applied Electrochemistry. – 2001. – Vol. 31. – P. 559–564. DOI: 10.1023/A:1017558430864

26. Stojak J.L., Talbot J.B. Investigation of electrocodeposition using a rotating cylinder electrode // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146. – P. 4504–4513. DOI: 10.1149/1.1392665

27. Wilcox D.C. Turbulence modeling for CFD. – California: DCW Industries, 1998. – 477 p. DOI: 10.1017/S0022112095211388

28. Abe K., Kondoh T., Nagano Y. A new turbulence model for predicting fluid flow and heat transfer in separating and reattaching flows I. Flow field calculations // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1994. – Vol. 37. – P. 139–151. DOI: 10.1016/0017-9310(94)90168-6

29. Andereck C.D., Liu S.S., Swinney H.L. Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders // Journal of Fluid Mechanics. – 1986. – Vol. 164. – P. 155–183. DOI: 10.1017/S0022112086002513

30. Alizadeh M., Safaei H. Characterization of Ni–Cu matrix, Al_2O_3 reinforced nano-composite coatings prepared by electrodeposition // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 456. – P. 195–203. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.095

31. Comparison of three artificial neural networks for predict the electrodeposition of nano-silver film / H. Gan, G. Liu, C. Shi, R. Tang, Y. Xiong, Y. Liu, H. Liu // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 26. – P. 101–110. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101950

Fathy A., Megahed A. Prediction of abrasive wear rate of in situ Cu–Al_2O_3 nanocomposite using artificial neural networks // Int J Adv Manuf Technol. – 2012. – Vol. 62. – P. 953–63. DOI: 10.1007/s00170-011-3861

References

Raghavendra C.R., Basavarajappa S., Sogalad I. Comparative study on Ni and Ni-α-Al2O3 nano composite coating on Al6061 substrate material. *Materials Today: Proceedings*, 2020, Vol.24, pp.975-982. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.410

Raghavendra C.R., Basavarajappa S., Sogalad I. A review on Ni based nano composite coatings. *Materials Today: Proceedings,* 2021, Vol. 39, pp. 6-16 https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.810

Pinate S., Leisner P., Zanella C. Wear resistance and self-lubrication of electrodeposited Ni-SiC:MoS2 mixed particles composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2021, Vol.421, https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127400

Zhang Y., Zhang J., Wang Z., Liu J. Electrochemical behavior and electro-crystallization mechanism of Cu-Ni/Nano-Al2O3 coating with a deposition current density dependence. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, Vol.952. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169988

Ayoola A., Fayomi O., Popoola A. Anticorrosion properties and thin film composite deposition of Zn-SiC-Cr3C2 coating on mild steel. *Defence Technology*, 2019, Vol.15, pp. 106-110. https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.04.008

Wang Y., Qi Y.Study on Electrodeposition of ZnNi/Al_2O_3 Composite Coating on 40Mn Steel and its Corrosion Behavior in Simulated Concrete Pore Solution.International *Journal of Electrochemical Science*, 2022, Vol.17. https://doi.org/10.20964/2022.10.46

Guglielmi N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths. *Journal of The Electrochemical Society*, 1972, Vol.119, pp.137-146. https://doi: 10.1149/1.24043

Guo H., Qin Q., Wang A. Mass transport process of solid particles in composite electrodeposition. *Electrochem.Soc*, 1988, Vol.46, pp.8-18

Fransaer J. Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals. *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, Vol.139, pp.413-420. doi:10.1149/1.2069233

Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the IMF*, 2014, Vol.92, pp. 83–98. doi:10.1179/0020296713Z.000000000161

Walsh F.C., Wang S., Zhou N. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, Vol.20, pp.8–19. doi:10.1016/j.coelec.2020.01.011

Bakonyi I., Toth-Kadar E., Toth J., Becsei T., Tarnoczi T., Kamasa P. Magnetic and electrical transport properties of electrodeposited Ni-Cu alloys and multilayers.*J. Phys. Condens. Matter*, 1999, Vol.11, pp.963-973. doi:/10.1088/0953-8984/11/4/004

Alizadeh M., Mirak M., Salahinejad E., Ghaffari M., Amini R., Rossta A. Structural characterization of electro-codeposited Ni–Al2O3–SiC nanocomposite coatings. *J. Alloys. Compd*, 2014, Vol.611, pp.161–166. doi:/10.1016/j.jallcom.2014.04.181

Li R., Hou Y., Liang J. Electro-codeposition of Ni-SiO2 nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with improved corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, Vol.367, pp. 449-458. doi:/10.1016/j.apsusc.2016.01.241

Gülb H., Kılıc F., Uysal M., Aslan S., Alp A., Akbulut H. Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, Vol.258, pp. 4260–4267. doi:/10.1016/j.apsusc.2011.12.069

Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles. A review. *Metals*, 2014, Vol.4, pp.65-83. doi:/10.3390/met4010065

Aliofkhazraei M. Development of electrodeposited multilayer coatings: A review of fabrication, microstructure, properties and applications. *Applied Surface Science Advances*, 2021, Vol.6, pp.100-141. doi:10.1016/j.apsadVol.2021.100141

Frank C.W., Shuncai W., Nan Z.. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020 , Vol. 20,pp. 8-19. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.011

Hwang B.J., Hwang J.R. Kinetic model of anodic oxidation of titanium in sulphuric acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, Vol.23, pp.1056-1062. doi:10.1007/BF00266129

Huerta M.E., Pritzker M.D. EIS and statistical analysis of copper electrodeposition accounting for multi-component

transport and reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, Vol.594, pp.118–132. doi:10.1016/j.jelechem.2006.05.026

Lee J., Talbot J.B. A Model of Electrocodeposition on a Rotating Cylinder Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, Vol.154, pp.70-77. doi:10.1149/1.2398819

Eroglu D., West A.C. Mathematical Modeling of Ni/SiC Co-Deposition in the Presence of a Cationic Dispersant. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, Vol.160, pp.354-360. doi:10.1149/2.052309jes

Vakhrushev A.V. Computational Multiscale Modeling of Multiphase Nanosystems. Theory and Applications. Waretown, New Jersey, USA: *Apple Academic Press*, 2017, 402 p. doi: 10.1201/9781315207445

Vakhrushev A.V., Molchanov E.K. Hydrodynamic Modeling of Electrocodeposition on a Rotating Cylinder Electrode. *Key Engineering Materials*, 2015, Vol.654, pp.29-33. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.654.29

Stojak J.L., Talbot J.B. Effect of Particles on Polarization During Electrocodeposition Using a Roatatig Cylinder Electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, Vol.31, pp.559-564. doi:10.1023/A:1017558430864

Stojak J.L., Talbot J.B. Investigation of Electrocodeposition Using a Rotating Cylinder Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, Vol.146, pp.4504-4513. doi:10.1149/1.1392665

Wilcox D.C. Turbulence Modeling for CFD. California: *DCW Industries,* 1998, 477 p. doi:10.1017/S0022112095211388

Abe K., Kondoh T., Nagano Y. A New Turbulence Model for Predicting Fluid Flow and Heat Transfer in Separating and Reattaching Flows—I. Flow Field Calculations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1994, Vol.37, pp.139–151. doi:10.1016/0017-9310(94)90168-6

Andereck C.D., Liu S.S., Swinney H.L. Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, Vol.164, pp.155-183. doi:10.1017/S0022112086002513

Alizadeh M., Safaei H. Characterization of Ni-Cu matrix, Al2O3 reinforced nano-composite coatings prepared by electrodeposition. *Applied Surface Science*, 2018 –Vol.456,pp.195-203 doi:/10.1016/j.apsusc.2018.06.095

Gan.H., Liu G., Shi C., Tang R., Xiong Y., Liu Y., Liu H. Comparison of three artificial neural networks for predict the electrodeposition of nano-silver film. *Materials Today Communications*, 2021, Vol.26, pp.101-110. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101950

32. Fathy A, Megahed A. Prediction of abrasive wear rate of in situ Cu–Al_2O_3 nanocomposite using artificial neural networks. *Int J Adv Manuf Technol*, 2012, Vol.62, pp.953–63. doi:10.1007/s00170-011-3861

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Вклад авторов равноценен.

Funding. The study had no sponsorship
Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
The contribution of the authors is equivalent.