

УДК 544.542.1; 621.357.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂ МЕТОДОМ ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

А.В. Белко, Н.Г. Валько

Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь

STUDY OF THE EFFECT OF THE X-RAY IRRADIATION ON NICKEL ELECTRO DEPOSITION WITH NANOPARTICLES SiO₂ BY THE METHOD OF FULL FACTORIAL EXPERIMENT

A.V. Belko, N.G. Valko

Y. Kupala Grodno State University, Grodno, Belarus

Исследовано влияние рентгеновского излучения на электролитическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля с наночастицами SiO₂ (7–15 нм) на низкоуглеродистую сталь. Обнаружены зависимости скорости осаждения композиционных покрытий от режимов электролиза и концентрации наночастиц SiO₂ в электролите. На основании экспериментальных данных разработана статистическая модель электроосаждения композиционных покрытий в поле рентгеновского излучения. В соответствии с методом полного факторного эксперимента рассмотрено влияние вариаций плотности катодного тока осаждения, температуры, концентрации наночастиц SiO₂ в электролите и рентгеновского излучения на выход по току на двух уровнях.

Ключевые слова: электрокристаллизация, рентгеновское излучение, выход по току, уравнение регрессии, фактор, критерии.

The results of the study of nickel electrodeposition with nanopowder SiO₂ (7–15 nm) on mild steel in the X-Ray field in this paper are submitted. The dependence of the rate of deposition from irradiating, electrolysis mode and concentrator of nanoparticles in electrolyte is observed. The statistical model of electrodeposition in the X-rays field and without irradiation is developed on the basis of experimental data. The influence of current density variations, temperature and concentration of nanoparticles in the electrolyte at two levels according to the method of full factorial experiment for electrodeposition in the X-Ray irradiation are considered.

Keywords: electrodeposition, X-rays irradiation, the current efficiency, regression equations, the criteria.

Введение

Создание защитных слоев на поверхности деталей и металлических конструкций посредством электролитического нанесения композиционных покрытий (КЭП) на основе никеля с наночастицами SiO₂ является актуальной задачей современного машиностроения, решение которой представляет как практическую, так и высокую экономическую значимость.

Устойчивый интерес проявляется к исследованиям в области радиационного материаловедения, направленных на получение покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами при воздействии рентгеновского излучения [1]–[4]. В работе [2] показано, что действие рентгеновского излучения в процессе формирования металлических покрытий приводит к существенным изменениям их структуры и физико-механических свойств. Осажденные в поле рентгеновского излучения слои характеризуются повышенным выходом металла по току, равномерностью распределения по подложке и улучшенными эксплуатационными характеристиками [3]. Следует также отметить, что облучение рентгеновским излучением электролита в процессе электролиза

в результате радиационно-химических реакций, протекающих в облучаемых электролитах, является одним из способов, препятствующих адсорбции на поверхности подложки оксидных и гидроксидных пленок [4]. Вследствие ингибирования труднорастворимой пленки из продуктов промежуточного восстановления металла на поверхности катода происходит увеличение вероятности включения в матрицу металла частиц второй фазы и увеличение скорости осаждения и выхода по току КЭП.

Подробное исследование влияния рентгеновского излучения на электролит, концентрации наночастиц в электролите, температуры и других факторов и, тем более, возможное их воздействие на скорость осаждения, структуру и свойства КЭП посредством прямых экспериментов – сложная задача. Для оптимизации задачи изучения влияния облучения и режимов электролиза на электролитическое осаждение КЭП можно использовать метод полного факторного эксперимента (ПФЭ). Он позволяет получить математические зависимости влияния различных факторов на выходной параметр при ограниченном числе опытов.

Целью данной работы являлось, на основании экспериментальных данных, полученных при электроосаждении КЭП на основе никеля с наночастицами SiO₂ в поле рентгеновского излучения, с помощью ПФЭ построить статистическую модель, учитывающую влияние вариаций плотности катодного тока осаждения, температуры, концентрации наночастиц в электролите и рентгеновского излучения.

1 Методика эксперимента

При планировании опытов использовали методику ПФЭ первого порядка с двухуровневым варьированием факторов (плотности силы тока i , температуры окружающей среды t , концентрации наночастиц SiO₂, мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения P). В качестве выходного параметра рассматривался выход по току (ВТ_к) КЭП при электроосаждении на подложку. Статистической моделью объекта исследования являлась функция отклика (выход по току КЭП), связывающая выходной параметр ВТ_к с факторами (i , t , [SiO₂], P), которые варьировались при проведении опытов.

В таблице 1.1 представлены данные, полученные при преобразовании независимых переменных в натуральном масштабе (i , t , [SiO₂], P) соответственно к безразмерным переменным (x_1 , x_2 , x_3 , x_4) с кодируемыми значениями: -1, +1.

Таблица 1.1 – Значения факторов

Безразмерные переменные x_1, x_2, x_3, x_4	-1	+1
Плотность тока, i , мА/дм ²	1,2	4
Температура t , °С	22	40
Концентрация наночастиц SiO ₂ , г/см ³	0,1	1
Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения P , кВт/см ²	0	100

На первоначальном этапе была построена матрица планирования эксперимента в соответствии с ПФЭ [5]–[6], включающая в себя все возможные комбинации факторов, и получены покрытия при соответствующих режимах электроосаждения.

КЭП осаждали на подложках из низкоуглеродистой стали 08 кп в течение 1 ч из электролита следующего состава: NiSO₄·7H₂O – 240 г/л; MgSO₄·7H₂O – 30 г/л; H₃BO₃ – 25 г/л; NaCl – 15 г/л; Na₂SO₄ – 50 г/л. Концентрация наночастиц и режимы электролиза варьировались в соответствии с таблицей 1.1. Размер наночастиц от 7 до 15 нм. В качестве источника рентгеновского излучения была использована установка при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ и токе 15 мА с молибденовым анодом. Электроосаждение КЭП проводилось в электрохимической термостатируемой

ячейке на расстоянии 10 см от источника излучения. При данных условиях облучения мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения составляет 100 кР/ч. ВТ_к рассчитывался по отношению реального прироста массы к теоретическому, найденному по закону Фарадея.

В соответствии с ПФЭ для всех возможных комбинаций факторов при соответствующих режимах электроосаждения получено по 2 серии покрытий. Для построения статистической модели (уравнения регрессии) была проведена проверка гипотез об однородности оценок дисперсии по критерию Кохрена, полученных для разных опытов; о значимости коэффициентов регрессии по t -критерием Стьюдента; об адекватности уравнений экспериментальным данным с помощью F -критерия Фишера [5], [6].

2 Результаты эксперимента и их обсуждение

В таблице 2.1 представлены результаты вычисления величины ВТ_к для контрольных образцов и образцов, сформированных в условиях облучения, а также все возможные комбинации факторов, влияющих на ВТ_к.

Таблица 2.1 – Комбинации факторов и соответствующие им значения ВТ_к для КЭП на основе никеля с наночастицами SiO₂

Номер комбинации факторов, u	Факторы				Выход по току	
	x_1	x_2	x_3	x_4	ВТ _{1и2} , %	ВТ _{2и2} , %
1	-1	-1	-1	-1	67	64
2	+1	-1	-1	-1	91	88
3	-1	+1	-1	-1	37	41
4	+1	+1	-1	-1	86	81
5	-1	-1	+1	-1	72	72
6	+1	-1	+1	-1	78	84
7	-1	+1	+1	-1	37	40
8	+1	+1	+1	-1	79	75
9	-1	-1	-1	+1	71	74
10	+1	-1	-1	+1	92	95
11	-1	+1	-1	+1	69	71
12	+1	+1	-1	+1	91	94
13	-1	-1	+1	+1	82	84
14	+1	-1	+1	+1	96	99
15	-1	+1	+1	+1	51	48
16	+1	+1	+1	+1	89	90

Как видно из таблицы 2.1, действие рентгеновского излучения на электролитическое осаждение КЭП на основе никеля с наночастицами SiO₂ приводит к увеличению ВТ_к. Поскольку площадь осаждения КЭП была фиксированная и одинаковая для всех покрытий, то увеличение ВТ_к указывает на возрастание скорости осаждения вещества. Под влиянием рентгеновского излучения электролит подвержен радиолизу и, обусловленные им радиационно-химические реакции

способствуют активному кластерообразованию восстанавливаемого металла непосредственно в объеме раствора, значительно облегчающему разряд металла на подложке. Кроме того, вследствие радиолитического в электролите возникают активные и подвижные частицы, способствующие естественному перемешиванию раствора и интенсифицирующие процесс электроосаждения.

Анализ экспериментальных данных показал, что при электроосаждении из электролита с содержанием наночастиц SiO₂, равном 0,1 г/л, при плотности тока 1,2 А/дм², температуре термостатирования 22 °С, в поле рентгеновского излучения формируются КЭП, у которых ВТ_к несколько ниже, чем у КЭП, осажденных из электролитов с концентрацией модификатора 1 г/л, но при этом значительно выше, чем у контрольных образцов. Увеличение температуры термостатирования до 40 °С приводит к существенному снижению ВТ_к, что связано, в первую очередь, с возрастанием процессов наводороживания при повышенных температурах, препятствующих разрядке ионов никеля на катоде. Для контрольных КЭП, осажденных из электролитов с концентрацией SiO₂ 0,1% среднее значение ВТ_к снижается до 39% , в случае концентрации SiO₂, равной 1% – до 38%. Аналогично, для КЭП, осажденных в условиях облучения, среднее значение ВТ_к уменьшается до 70% и 50% для электролитов с концентрацией SiO₂ 0,1% и 1%, соответственно.

Поскольку ВТ_к у КЭП, осажденных в поле рентгеновского излучения из электролита с содержанием наночастиц SiO₂ 0,1 г/л на 30% выше, чем у контрольных КЭП, а для КЭП с концентрацией наночастиц 1 г/л эта разница составляет более 10%, то можно заключить, что действие рентгеновского излучения на электролит способствует осаждению равномерных и плотных покрытий с повышенным ВТ_к по сравнению с контрольными КЭП. Это может быть вызвано не только интенсификацией массопереноса под облучением, но и уменьшением наводороживания катода, т. к. вследствие радиолитического электролита увеличивается вероятность восстановления водорода непосредственно в объеме электролита.

Учитывая данные, приведенные в таблице 2.1, была построена математическая модель электроосаждения КЭП при воздействии рентгеновского излучения в виде уравнения регрессии, показывающего зависимость величины ВТ_к от плотности катодного тока, температуры и концентрации наночастиц SiO₂ в электролите в поле рентгеновского излучения.

Уравнение регрессии при осаждении покрытий в поле рентгеновского излучения в общем виде имеют вид (для ПФЭ первого порядка):

$$\begin{aligned}
 BT = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + \\
 & + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + \\
 & + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + \\
 & + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

где b_i – коэффициенты в уравнении регрессии; i – индекс, который указывает на факторы соответствующие коэффициенту.

При проверке гипотезы об однородности дисперсий было рассчитано значение критерия Кохрена [5]–[7]. Его значение равно 0,18. Согласно [5], [6] значение расчетного критерия Кохрена меньше критического, равного 0,4 для уровня значимости 5%. В связи с этим было рассчитано значение дисперсии однородности, которое приняло значение, равное 5,79.

Значимость коэффициентов b_i в уравнении регрессии (2.1) рассчитывались по t -критерию Стьюдента. Для каждого из коэффициентов уравнений регрессии проведено сравнение полученного значения с критическим значением, равным 2,31 для уровня значимости 5%. Рассчитанные значения коэффициентов b_i и соответствующие им t -критерии Стьюдента представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Значения коэффициентов и t -критериев для электроосаждения в поле рентгеновского облучения

Индекс i	Коэффициенты b_i	t_i -критерии Стьюдента
0	74,5	175
1	13,3	31,3
2	-7,18	16,9
3	-1,21	2,84
4	6,47	15,2
12	4,8	11
13	-0,8	1,83
14	-1,06	2,49
23	-2,8	6,5
24	1,6	3,8
34	0,14	0,32
123	2,1	4,9
124	-1,4	3,28
134	2,12	4,98
234	-2	4,72
1234	1,02	2,4

Анализ таблицы 2.2 показал, что значимыми являются все коэффициенты за исключением тех, которые учитывают взаимное парное влияние концентрации наночастиц SiO₂ и рентгеновского излучения (значение t -критерия Стьюдента равно 0,32), плотности силы тока и концентрации наночастиц SiO₂ (значение t -критерия Стьюдента равно 1,83). В этом случае математическая модель электроосаждения в поле рентгеновского излучения может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned}
 BT_k = & 74,5 + 13,3x_1 - 7,18x_2 - 1,21x_3 + \\
 & + 6,47x_4 + 4,8x_1x_2 - 1,06x_1x_4 - 2,8x_2x_3 + \\
 & + 1,6x_2x_4 + 2,1x_1x_2x_3 - 1,4x_1x_2x_4 + \\
 & + 2,12x_1x_3x_4 - 2x_2x_3x_4 + 1,02x_1x_2x_3x_4.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Используя расчетные значения дисперсии адекватности $D_{ad} = 9,96$ и дисперсии однородности

$D=5,79$, был определен критерий Фишера, значение которого оказалось (1,72) меньше критического значения (3,6) для уровня значимости 5% [6]. На основании полученных данных было сделано заключение об адекватности регрессионной модели (2.2) экспериментальным данным.

Анализ коэффициентов в уравнении 2.2 при факторах показывает, что увеличению выхода по току КЭП на основе никеля с наночастицами SiO₂ наиболее способствует рост плотности катодного тока осаждения (значение коэффициента при факторе плотности тока равно 13,3), что вполне понятно, поскольку плотность тока осаждения является основным параметром регулирующим скорость осаждения вещества на катоде. Действие рентгеновского излучения на электролит в процессе осаждения (значение при факторе мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения 6,47) также вносит существенный вклад в увеличение VT_K , что коррелирует с экспериментальными данными: покрытия, осажденные в поле рентгеновского излучения характеризуются повышенным VT_K в сравнении с контрольными КЭП. Следует отметить, что взаимное влияние температуры и плотности тока осаждения также оказывает влияние на VT_K (значение коэффициента при парном взаимодействии фактор температуры и плотности тока осаждения равно 4,8).

Таким образом, на основании функциональной зависимости, представленной в регрессионном уравнении 2.2, можно определить параметры электроосаждения для осаждения компактных покрытий с высоким VT_K , что позволяет значительно сократить число экспериментов.

При переходе от кодированных значений факторов x_1, x_2, x_3, x_4 в уравнении (2.2) соответственно к факторам в натуральном масштабе ($i, t, [SiO_2], P$) было получено уравнение для электроосаждения в поле рентгеновского излучения и в его отсутствии (2.3):

$$\begin{aligned}
 VT(P, i, t, [SiO_2]) = & 72,8 + 11,9i - 1,09t + \\
 & + 5,82[SiO_2] - 24,2P + 0,008it - 9,16i[SiO_2] + \\
 & + 0,008t[SiO_2] + 7,81iP + 1,64tP + \\
 & + 42,1[SiO_2]P + 0,19it[SiO_2] - 0,42itP - \\
 & - 4,42i[SiO_2]P - 1,92t[SiO_2]P + 0,36it[SiO_2]P.
 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Заключение

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что действие рентгеновского излучения на процесс электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля с наночастицами SiO₂ на подложки из низкоуглеродистой стали 08кп приводит к возрастанию выхода сплава по току и скорости наращивания покрытий за счет увеличения потоков диффундирующих ионов восстанавливаемых металлов к катоду и уменьшения наводороживания катода вследствие радиолитического электролиза электролита.

На основании экспериментальных значений VT_K для композиционных покрытий, осажденных при различных условиях электролиза, из электролитов с различной концентрацией наночастиц SiO₂ размером от 7 нм до 15 нм с помощью метода полного факторного эксперимента разработана модель, определяющая математическую зависимость между катодным выходом по току металла и плотностью тока осаждения, температурой электроосаждения и концентрацией наночастиц SiO₂ в электролите в поле рентгеновского излучения.

Анализ регрессионных уравнений позволил установить, что действие рентгеновского излучения на электролит в процессе электроосаждения КЭП позволяет расширить интервал рабочей плотности тока осаждения КЭП и уменьшить зависимость скорости осаждения массы на катоде от концентрации наночастиц в растворе.

Разработанная модель позволяет адекватно определить оптимальные режимы осаждения КЭП на основе никеля при воздействии рентгеновского излучения для получения КЭП с заданными скоростями осаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства гальванических покрытий Zn-Ni, сформированных при воздействии рентгеновского излучения / В.М. Анищик [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 1–6.
 2. Анищик, В.М. Влияние рентгеновского излучения на электроосаждение покрытий Zn-Ni из кислого электролита / В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Поляк // Весці НАН Беларусі. Сер. Фізіка-матэматычных навук. – 2012. – № 3. – С. 101–105.
 3. Валько, Н.Г. Электрические свойства сплавов Co-Ni, электроосажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н.Г. Валько, В.Г. Гуртовой // Проблемы физики, математики и техники. – 2012. – № 3. – С. 15–18.
 4. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Радиолитиз газов и жидкостей / А.К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
 5. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука. – 1976. – 278 с.
 6. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия. – 1982. – 288 с.
 7. Белко, А.В. Моделирование электроосаждения никеля при воздействии рентгеновского излучения / А.В. Белко, Н.Г. Валько // Вестн. Гродн. гос. ун-та. Сер. 2. Математика. Физика. Информатика. Вычислительная техника и управление. – 2013. – № 2. – С. 86–92.
- Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (Ф12МВ-044) и МО Республики Беларусь.

Поступила в редакцию 06.09.13.