

## ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СКОРОСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ПАСТ<sup>1</sup> МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рева О.В., Говор Т.А.

*Цель.* Разработка математической модели многофакторного процесса гидрометаллургического синтеза защитных никелевых покрытий для деталей ПАСТ из высокоскоростных кремнефтористых электролитов для определения оптимальных технологических режимов работы при варьировании ряда факторов (концентрация кремнефторида никеля в растворе, плотность катодного тока, температура раствора).

*Методы.* В работе применены метод рандомизации, стандартные методики определения электрохимических характеристик (толщина осажденных никелевых покрытий, выход по току катодной реакции), модуль «Профили желательности» программного пакета STATISTICA, а также метод полного факторного эксперимента для получения регрессионной модели.

*Результаты.* Проведен полный факторный эксперимент с использованием нового высокоскоростного кремнефтористого электролита никелирования на трех уровнях факторов, влияющих на скорость осаждения никелевых покрытий: молярная концентрация кремнефторида никеля ( $\text{NiSiF}_6$ ) в растворе  $c = 1; 1,25; 1,5$  моль/дм<sup>3</sup>, температура раствора электролита  $t = 40; 50; 60$  °С, плотность катодного тока  $i = 8; 10; 12$  А/дм<sup>2</sup>. В результате анализа экспериментальных данных разработана регрессионная модель прогнозирования скорости осаждения никелевых покрытий в исследованных диапазонах изменения варьируемых факторов. Оптимальные значения варьируемых факторов: молярная концентрация  $\text{NiSiF}_6$  в растворе  $c = 1,2$  моль/дм<sup>3</sup>; температура раствора электролита  $t = 53$  °С; плотность катодного тока  $i = 11,6$  А/дм<sup>2</sup>. При данных условиях достигается наибольшее значение зависимой переменной (скорость осаждения никелевого покрытия), составляющее 240,7 мкм/ч.

*Область применения исследований.* Разработанная регрессионная модель позволяет определить оптимальный диапазон для каждого из основных параметров системы, в частности концентрации кремнефторида никеля в растворе, плотности катодного тока, температуры электролита, что дает возможность наметить пути минимизации побочных процессов (формирования на катоде оксо- и гидроксосоединений никеля и выделения водорода) для получения защитных никелевых покрытий с заданными свойствами.

*Ключевые слова:* защитные никелевые покрытия, скоростные кремнефтористые электролиты, гексафторсиликатные комплексы никеля, полный факторный эксперимент.

(Поступила в редакцию 10 июля 2024 г.)

### Введение

Одним из наиболее эффективных технологических путей повышения надежности деталей аварийно-спасательной техники, эксплуатирующихся в экстремальных условиях, является нанесение на рабочую поверхность изделий упрочняющих покрытий, что значительно более экономично, чем изготовление всей детали из высокопрочных легированных сталей и сплавов цветных металлов. Гидрометаллургический (электрохимический) низкотемпературный синтез защитных покрытий путем кристаллизации металлов при низких температурах энергией электрического тока известен давно и описан во множестве литературных источников, обзор и критический анализ которых приведен в монографии [1]. Однако внимание исследователей к данным системам не ослабевает, поскольку они характеризуются практически неисчерпаемыми возможностями регулирования состава и микроструктуры

<sup>1</sup> ПАСТ – пожарная аварийно-спасательная техника

и, соответственно, физико-механических свойств синтезируемых материалов, в отличие от металлургических аналогов. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов позволяет также проводить дозированное включение в матрицу упрочняющей и структурирующей микро- и наноразмерной неметаллической фазы с получением композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Поскольку гальваническое формирование металлопокрытий является сложным и многофакторным физико-химическим процессом, протекающим на границе раздела фаз, в большинстве литературных источников суммированы результаты эмпирического изучения влияния отдельных факторов на закономерности протекающих процессов и свойства получаемых покрытий. Математическое моделирование в данных системах весьма затруднительно, поскольку велико количество значимых факторов (природа и концентрация каждого из компонентов электролита, температура, рН раствора, потенциалы катода и анода, наличие побочных химических реакций и их критические потенциалы, плотность катодного и анодного токов, направление роста текстур кристаллизации, скорость диффузии и разряда каждого из комплексных ионов в электролите и др.). Кроме того, влияние целого ряда факторов нелинейно: оно может приближаться к параболической, логарифмической, гиперболической, экспоненциальной и другим функциям или иметь сложную форму, не описываемую одной функцией. Это наглядно иллюстрируется очень сложной формой экспериментальных вольтамперметрических кривых для разных электролитов, на которых имеется множество минимумов, максимумов, перегибов и плато, положение каждого из которых связано с преимущественным протеканием какого-то процесса [1].

Помимо этого, ионы многовалентных металлов, таких как никель, в водных растворах практически никогда не присутствуют в виде простых катионов. Равновесная концентрация различных комплексных форм является динамичной в зависимости от нескольких факторов (концентрация соли, рН, температура, присутствие дополнительных лигандов), так же как и скорость их диффузии и потенциал разряда на катоде. Ионы никеля в водных растворах чаще всего существуют в виде комплексов типа  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ; но в гальванотехнике никелирование производится чаще всего из электролитов сложного состава, содержащих целый комплекс разнородных лигандов. Как правило, часть лигандов имеет органическую природу: ацетат, цитрат, глицин, гистидин, сульфамат и др.; причем неорганические анионы фона могут принимать участие в комплексных равновесиях, и в электролитах образуются смешанные комплексы, такие как  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$ ,  $[\text{NiGly}_3]^-$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ac}]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}_2]^0$ , из которых далеко не все являются электроактивными и характеризуются высокой скоростью диффузии [2–5]. Для кислых кремнефтористых концентрированных электролитов никелирования комплексные равновесия в литературных источниках не описаны, но можно предположить существование сложных комплексных форм никеля с участием анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{HBO}_3^{2-}$  и молекул воды, но их состав и константы образования неизвестны; поэтому моделировать процессы, связанные со скоростью диффузии и потенциалами разряда на катоде различных комплексных форм никеля на данном этапе невозможно.

Работ, посвященных построению математических моделей по отношению к гальваническим процессам, немного, и в них либо варьируется один фактор, для которого составляется уравнение, либо делается ряд допущений и ограничений, например, что электропроводность, плотность и магнитная проницаемость конкретного электролита не зависят от концентрации компонентов и температуры [6].

Авторами работы [7] предложена система автоматизированного проектирования для управления гальваническими процессами, представляющая сложную многоступенчатую схему построения программного комплекса, в котором каждый из параметров конечного материала рассчитывается по отдельному уравнению, формируются графические образы и строится полигональная модель, после обработки которой получается система уравнений

с варьируемыми краевыми параметрами. Решение этой системы уравнений, как подчеркивают авторы, сопряжено с большими временными затратами. Для ускорения получения результатов используется распараллеливание вычислительного процесса: в частности, использованный при решении метод расщепления предусматривает сведение трехмерной задачи к двум двумерным. Двумерные задачи решаются параллельно, после чего находится решение исходной задачи путем суммирования результатов двумерных задач в одинаковых узлах. Однако авторами не приводится оценка адекватности системы проектирования применительно к конкретным системам получения гальванопокрытий и соответствия полученных расчетным методом характеристик экспериментальным данным.

В работе [8] предложена нестационарная математическая модель гальванического процесса, которая учитывает колебания концентрации компонентов электролита вследствие электрохимических и химических реакций, испарения воды; уноса компонентов электролита с деталями при постоянном значении прочих факторов. Для решения вариативной задачи прямым модифицированным методом Ритца авторами был разработан комплекс программного обеспечения и доказано, что для достижения заданной точности достаточно использования полинома первой степени в качестве управляющего воздействия. Для построения модели последовательно решаются системы алгебраических уравнений как методом простых итераций, так и методом нижней релаксации, явными схемами пошагового интегрирования (например, семейства Рунге – Кутты) с применением метода оврагов в качестве алгоритма поиска значений постоянных коэффициентов.

Таким образом, можно сделать вывод, что для математического моделирования процессов, протекающих на поверхности катода даже при фиксированном составе электролита, температуре и области рабочих потенциалов, требуется достаточно сложное программное обеспечение с использованием полиномов различных степеней и последовательным решением систем уравнений параболического типа с нелинейными граничными условиями третьего рода, что возможно только для хорошо изученных систем с известными оптимальными параметрами. Для большинства сложных систем, где оптимальные параметры действующих факторов не определены, эти методы в настоящий момент неприменимы. Наиболее оптимальным для исследуемой системы – новый скоростной кремнефтористый электролит никелирования – представляется сочетание экспериментальных и расчетных методов [9].

### Основная часть

С целью определения оптимальных параметров скоростного электрохимического осаждения защитных никелевых покрытий из кремнефтористых электролитов с высоким выходом по току и плотной бездефектной структурой применялся метод полного факторного эксперимента (далее – ПФЭ).

На начальном этапе ПФЭ проведен выбор факторов (независимых переменных уравнения регрессии) и отклика (зависимой переменной уравнения регрессии). В качестве главных факторов приняты:

- $x_1$  – молярная концентрация  $c$  никеля кремнефтористого ( $\text{NiSiF}_6$ ) в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;
- $x_2$  – температура раствора электролита  $t$ ; °С;
- $x_3$  – плотность катодного тока  $i$ , А/дм<sup>2</sup>.

В качестве отклика ( $y$ ) принята скорость осаждения покрытия  $v$ , мкм/ч.

Электроосаждение никеля производили из ванны объемом 500 см<sup>3</sup> на медные подложки с геометрической площадью поверхности не менее 10,5 см<sup>2</sup>. Плотность тока варьировали от 2 до 14 А/дм<sup>2</sup> (с шагом 2 А/дм<sup>2</sup>), температуру – от 20 до 60 °С (с шагом 10 °С); молярную концентрацию никеля кремнефтористого – от 1 до 2 моль/дм<sup>3</sup> (с шагом 0,5 моль/дм<sup>3</sup>). Приведенные граничные условия определяются наличием в системе побочных процессов, влияние которых сложно учесть численно: с возрастанием плотности катодного тока ускоряется параллельное кристаллизации никеля восстановление водорода, которое еще до

заметного замедления роста покрытия вызывает его наводороживание и накопление внутренних напряжений. Кроме того, еще до возникновения диффузионных затруднений комплексных форм никеля в растворе (также лимитирующей скорость кристаллизации) при низких и высоких плотностях катодного тока возможна пассивация катода продуктами неполного восстановления никеля, что существенно снижает эксплуатационные характеристики покрытия.

Толщину осажденных никелевых покрытий  $l$  (мкм) определяли гравиметрически с помощью аналитических весов СЕ224-С (с абсолютной погрешностью измерения  $\pm 0,0002$  г) и рассчитывали по формуле:

$$l = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho_{Ni}} \cdot 10, \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – разница между массой образца  $m_2$  после осаждения покрытия и массой образца  $m_1$  до осаждения покрытия, мг;

$S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;

$\rho_{Ni}$  – плотность никеля, г/см<sup>3</sup> (8,902 г/см<sup>3</sup>).

Выход по току катодной реакции вычисляли по формуле:

$$BT = \frac{m_{\phi}}{m_t} \cdot 100\% = \frac{\Delta m}{qIt} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $q$  – электрохимический эквивалент вещества, г/(А·ч) (для никеля – 1,095);

$I$  – сила тока, А;

$t$  – продолжительность осаждения, ч.

**Математическое описание.** Для построения математической модели, описывающей процесс электрохимического осаждения никелевого покрытия, нами предварительно проведено  $n = 8$  серий экспериментов по 5 опытов в серии. В каждой из них были отобраны  $m = 3$  результата, в которых наблюдалась большая толщина никелевых покрытий. Для исключения влияния систематических погрешностей, вызванных внешними условиями, применялся метод рандомизации (случайный порядок проведения эксперимента) [10, с. 56].

Для определения оптимальных условий скоростного электрохимического синтеза защитных никелевых покрытий из кремнефтористого электролита с высоким выходом по току и плотной бездефектной структурой было рассмотрено уравнение регрессии, учитывающее взаимодействие факторов  $x_1, x_2, x_3$  – условий электрокристаллизации никеля:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3, \quad (3)$$

где  $a_0, a_1, \dots, a_{123}$  – неизвестные коэффициенты, подлежащие оцениванию.

Для каждого фактора определили центр, интервал варьирования и зависимость кодированной переменной  $X_i$  от натуральной  $x_i$ . Для обработки результатов экспериментов и дальнейшего определения коэффициентов уравнения регрессии факторы приводились к одному масштабу путем кодирования переменных (табл. 1) [10, с. 54; 11, с. 73].

**Таблица 1. – Кодирование факторов**

Факторы	Верхний уровень $x_i^+$	Нижний уровень $x_i^-$	Центр $x_i^0$	Интервал варьирования $\Delta x$	Зависимость кодированной переменной от натуральной
$x_1$	1,5	1	1,25	0,25	$X_1 = (x_1 - 1,25) / 0,25 = 4x_1 - 5$
$x_2$	60	40	50	10	$X_2 = (x_2 - 50) / 10 = 0,1x_2 - 5$
$x_3$	12	8	10	2	$X_3 = (x_3 - 10) / 2 = 0,5x_3 - 5$

После кодирования уровни факторов принимают значения: 1 – верхний уровень; -1 – нижний уровень; 0 – нулевой уровень.

В кодированных переменных модель (3) приняла следующий вид:

$$\bar{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3, \quad (4)$$

где  $b_0, b_1, \dots, b_{123}$  – коэффициенты регрессии при кодированных переменных  $X_i$ .

Строим матрицу планирования с учетом всех взаимодействий и средних значений отклика (табл. 2).

**Таблица 2. – Расширенный план проведения экспериментов и его результаты**

№ се- рии	Факторы в натуральном масштабе			Факторы в кодированных переменных			Взаимодействие факторов				Среднее значение результатов $\bar{y}$
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$	
1	1	40	8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	98,41
2	1,5	40	8	1	-1	-1	-1	-1	1	1	107,52
3	1	60	8	-1	1	-1	-1	1	-1	1	167,06
4	1,5	60	8	1	1	-1	1	-1	-1	-1	165,55
5	1	40	12	-1	-1	1	1	-1	-1	1	181,31
6	1,5	40	12	1	-1	1	-1	1	-1	-1	184,84
7	1	60	12	-1	1	1	-1	-1	1	-1	253,39
8	1,5	60	12	1	1	1	1	1	1	1	260,62

В матрице плана экспериментов столбцы факторов в кодированных переменных  $X_1, X_2, X_3$  взаимно ортогональны.

Значение среднего выборочного  $\bar{y}_i$  для  $i$ -той серии экспериментов рассчитывались по формуле:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{3}(y_{i1} + y_{i2} + y_{i3}), \quad (5)$$

где  $y_{ij}$  – скорость осаждения покрытия в  $j$ -том результате  $i$ -той серии экспериментов.

В соответствии с [11, с. 79] коэффициенты регрессии (3) вычислялись по формулам:

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{y}_i; \quad b_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{ij} \bar{y}_i; \quad (6)$$

$$b_{jk} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{ij} X_{ik} \bar{y}_i, \quad j \neq k; \quad (7)$$

$$b_{123} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{i1} X_{i2} X_{i3} \bar{y}_i, \quad (8)$$

где  $X_{ij}$  – элемент матрицы плана эксперимента (кодированные переменные), расположенный в  $i$ -той строке и  $j$ -том столбце. По итогам вычислений получили следующее уравнение регрессии:

$$\bar{y} = 177,336 + 2,295X_1 + 34,318X_2 + 42,703X_3 - 0,866X_1X_2 + 0,393X_1X_3 + 2,648X_2X_3 + 1,789X_1X_2X_3. \quad (9)$$

Далее с помощью критерия Стьюдента проверена значимость полученных коэффициентов  $b_0, b_1, \dots, b_{123}$ . Среднеквадратичное отклонение коэффициентов определяли по формуле [12, с. 76]:

$$S_{\text{коэф}} = \sqrt{\frac{S_y^2}{n \cdot m}}, \quad (10)$$

где  $S_y^2$  – дисперсия воспроизводимости, характеризующая ошибку всего эксперимента и равная:

$$S_y^2 = \frac{1}{n \cdot (m-1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 = 0,554. \quad (11)$$

При числе степеней свободы  $n(m-1) = 8 \cdot 2 = 16$  и уровне значимости  $\alpha = 0,05$  критическое значение критерия Стьюдента составило  $t_{\text{кр}} = 2,12$ .

При полученном среднеквадратичном отклонении коэффициентов  $S_{\text{коэф}} = 0,152$  значимый коэффициент  $b$  регрессии (9) удовлетворяет условию  $|b| > t_{\text{кр}} S_{\text{коэф}} = 0,322$ . Следовательно, все коэффициенты значимы и уравнение регрессии в кодированных переменных (9) имеет  $r = 8$  значимых коэффициентов.

Для проверки адекватности уравнения регрессии по критерию Фишера вычисляют остаточную дисперсию (дисперсию адекватности), используя следующую формулу [12, с. 79]:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{i=1}^n (\tilde{y}_i - \bar{y}_i)^2, \quad (12)$$

где  $\tilde{y}_i$  – значение скорости осаждения покрытия, вычисленное по уравнению регрессии (9) для  $i$ -той серии экспериментов.

Однако в случае построения модели вида (4) число степеней свободы дисперсии адекватности  $f_{\text{ад}} = n - r = 0$ , план становится насыщенным. Учитывая данный факт, все коэффициенты значимы и проверка адекватности полученной модели по критерию Фишера не проводится [10, с. 56; 13, с. 64].

Интерпретация модели производится только тогда, когда она записана в кодированных переменных, т.к. только в этом случае масштаб факторов не влияет на коэффициенты, и, следовательно, по величине коэффициентов можно судить о степени влияния того или иного фактора. При построении уравнения для натуральных переменных коэффициенты регрессии изменятся, и при этом пропадет возможность интерпретации влияния факторов по величинам и знакам коэффициентов регрессии. Вектор-столбцы натуральных значений переменных в матрице планирования уже не будут ортогональными, коэффициенты определяются независимо друг от друга [14, с. 191, 192].

Таким образом, чем больше абсолютная величина коэффициента, тем сильнее фактор влияет на отклик. О характере влияния факторов указывают знаки коэффициентов. Знак «плюс» свидетельствует о том, что с увеличением значения фактора растет величина отклика (изучаемого параметра), а при знаке «минус» – убывает [14]. Следовательно, вид регрессии (9) позволяет утверждать, что наиболее сильное влияние оказывает фактор  $X_3$  – плотность катодного тока, т.к. он имеет наибольший по абсолютной величине коэффициент. После него по силе влияния на отклик идет фактор  $X_2$  (температура раствора электролита). Далее не столь значимое влияние на отклик оказывает парное взаимодействие факторов  $X_2 X_3$  и влияние фактора  $X_1$  (молярная концентрация никеля кремнефтористого в растворе), причем коэффициенты регрессии перед данными переменными отличаются незначительно. С учетом знаков коэффициентов можно сделать вывод, что увеличение факторов  $X_1, X_2, X_3$  приведет к увеличению скорости осаждения никелевых покрытий в исследуемых диапазонах концентрации гексафторсилката никеля в растворе.

Для получения математической модели в натуральных переменных в уравнение регрессии (9) вместо  $X_j$  подставили их выражения из формул (табл. 1):

$$y = -388,494 + 197,540x_1 + 7,013x_2 + 36,112x_3 - 3,924x_1x_2 - 17,104x_1x_3 - 0,315x_2x_3 + 0,358x_1x_2x_3. \quad (13)$$

Далее в результате обработки экспериментальных данных построен ряд зависимостей скорости осаждения покрытия от плотности катодного тока, температуры раствора и молярной концентрации никеля кремнефтористого в растворе (рис. 1).

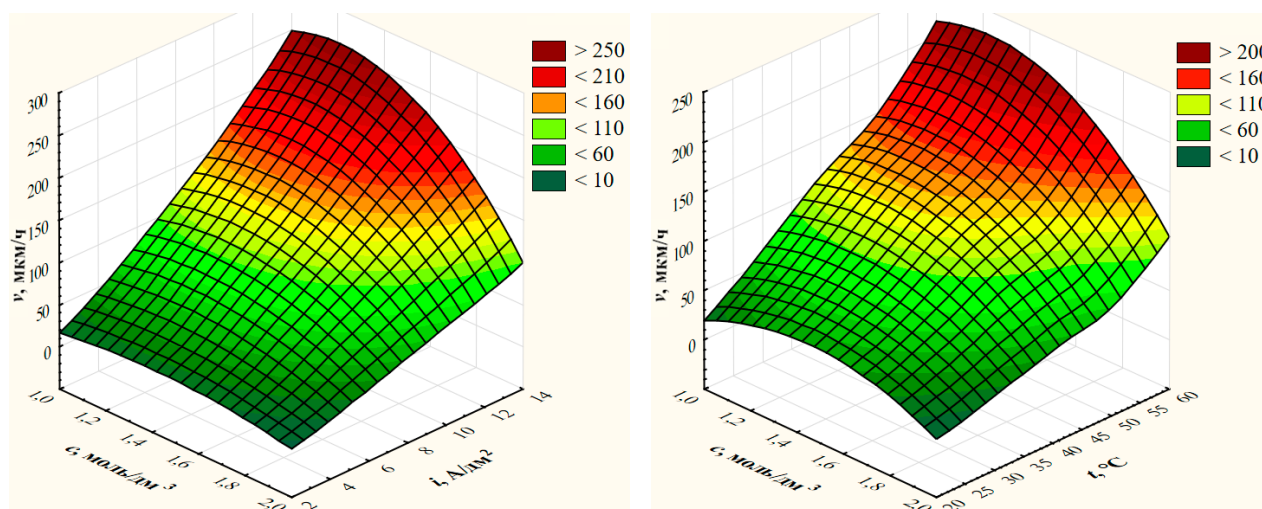


Рисунок 1. – Зависимости скорости осаждения никелевого покрытия  $v$  от  $c$  и  $i$ ,  $c$  и  $t$  соответственно

По графикам видно, что с увеличением плотности катодного тока и повышением температуры раствора электролита происходит устойчивое увеличение скорости осаждения никелевых покрытий без достижения явного перегиба, характерного для большинства других электролитов. Следует подчеркнуть, что отсутствие замедления осаждения никеля при высоких плотностях тока не всегда позволяет получать качественные плотноупакованные покрытия без внутренних напряжений и формирования дендритов по краям детали.

По приведенным графикам можно определить оптимальные значения варьируемых параметров с целью получения покрытий заданной толщины с минимальным наводороживанием и внутренними напряжениями.

Следует отметить, что во всех случаях при увеличении плотности катодного тока и повышении температуры электролита выход никеля по току возрастает, при этом влияние температуры выражено сильнее. Оптимальные значения выхода никеля по току (не ниже 65 %) достигаются при плотности катодного тока от 10 до 12 А/дм<sup>2</sup> и температуре раствора электролита от 40 до 55 °С [9].

Определение оптимальных параметров скоростного электрохимического осаждения никелевых покрытий, т.е. приближения к максимальному значению величины  $y(x) = y(x_1, x_2, x_3)$  скорости осаждения покрытия, проводилось с использованием модуля «Профили желательности» программного пакета STATISTICA [15]. В заданных диапазонах значений факторов оптимальными являются: молярная концентрация NiSiF<sub>6</sub> в растворе  $c = 1,2$  моль/дм<sup>3</sup>; температура раствора электролита  $t = 53$  °С; плотность катодного тока  $i = 11,6$  А/дм<sup>2</sup>. При данных условиях достигается наибольшее значение зависимой переменной (скорость осаждения никелевого покрытия), составляющее 240,7 мкм/ч.

### Заключение

В соответствии с разработанным планом полного факторного эксперимента определено влияние следующих параметров на скорость электрохимического осаждения защитных

никелевых покрытий для нового кремнефтористого электролита: молярной концентрации кремнефторида никеля в растворе ( $c$ ), температуры раствора электролита ( $t$ ), плотности катодного тока ( $i$ ). Полный факторный эксперимент проводился на трех уровнях вышеперечисленных факторов:  $c = 1; 1,25; 1,5$  моль/дм<sup>3</sup>,  $t = 40; 50; 60$  °С,  $i = 8; 10; 12$  А/дм<sup>2</sup>.

На основе анализа результатов полного факторного эксперимента построена регрессионная модель (8) прогнозирования скорости осаждения никелевых покрытий в зависимости от вышеуказанных параметров в следующих диапазонах значений: молярная концентрация  $c$  кремнефторида никеля (NiSiF<sub>6</sub>) в растворе от 1,0 до 1,5 моль/дм<sup>3</sup>; температура  $t$  раствора электролита от 40 до 60 °С; плотность катодного тока  $i$  от 8 до 12 А/дм<sup>2</sup>. На основании регрессионной модели (9) получена математическая модель в натуральных переменных (14). Разработанная модель может быть использована для скоростного электросинтеза защитных никелевых покрытий с необходимым значением толщины, незначительными внутренними напряжениями и плотной бездефектной структурой.

При регрессионном анализе модели установлено, что наибольшее влияние на скорость осаждения никелевых покрытий оказывает такой фактор, как плотность катодного тока  $i$ , следующий по значимости фактор – температура раствора электролита  $t$ . Не столь значимое влияние оказывает парное взаимодействие температуры раствора и плотности катодного тока и молярная концентрация никеля кремнефтористого в растворе. Наименьшее влияние оказывает парное взаимодействие молярной концентрации NiSiF<sub>6</sub> в растворе и плотности катодного тока, а также парное взаимодействие молярной концентрации NiSiF<sub>6</sub> и температуры раствора.

Проведена оптимизация основных параметров скоростного электрохимического синтеза защитных никелевых покрытий с помощью программного пакета STATISTICA. В соответствии с составленным профилем желательности оптимальными параметрами являются: молярная концентрация NiSiF<sub>6</sub> в растворе 1,2 моль/дм<sup>3</sup>; температура раствора электролита 53 °С; плотность катодного тока 11,6 А/дм<sup>2</sup>. Следует подчеркнуть, что при выборе других функций отклика, например, размера зерен, составляющих покрытия, превалирующей текстуры кристаллизации, износостойкости или твердости получаемого покрытия эти параметры могут смещаться.

Изложенные результаты получены впервые и являются основой для дальнейшего изучения закономерностей синтеза защитных гальванопокрытий из никеля, его сплавов и композитов из высокоскоростных кремнефтористых электролитов при модификации их устойчивой неметаллической фазой с целью получения композиционных покрытий с улучшенными физико-механическими и коррозионными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
2. Трошанин, Н.В. Гетеролигандные комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с гидразидом изоникотиновой кислоты и L-гистидином / Н.В. Трошанин, Т.И. Бычкова // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2021. – Т. 163, № 1. – С. 45–60. – DOI: 10.26907/2542-064X.2021.1.45-60. – EDN: GLHVYP.
3. Долгих, О.В. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.С. Шаманаева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 4. – С. 275–282. – EDN: ICJAVT.
4. Логинова, О.Ю. Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / О.Ю. Логинова. – М., 2016. – 148 л.
5. Электроосаждение никеля из сульфатных растворов в присутствии аминокислотной кислоты / О.А. Таранина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 1. – С. 60–63. – DOI: 10.1134/S107042721001012X. – EDN: GJQFCK.



6. Белов, П.А. Моделирование процесса гальванического нанесения композиционных покрытий на основе меди / П.А. Белов, В.О. Петрова, Е.Ю. Хорунжая // Auditorium. – 2016. – № 3 (11). – С. 95–101. – EDN: WWWSWD.
7. САПР гальванических процессов / Ю.В. Литовка [и др.] // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 882–891. – EDN: PUTEEK.
8. Соловьев, Д.С. Математическое моделирование и оптимальное управление процессом осаждения гальванического покрытия в многоанодной ванне с учетом изменения концентрации компонентов электролита / Д.С. Соловьев, Ю.В. Литовка // Компьютерные исследования и моделирование. – 2013. – Т. 5, № 2. – С. 193–203. – EDN: QYUQUN.
9. Говор, Т.А. Скоростной гидromеталлургический синтез бездефектных защитных никелевых покрытий для деталей пожарной аварийно-спасательной техники / Т.А. Говор, О.В. Рева // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы : сб. материалов XVII Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, Минск, 18 апреля 2024 г. – Минск: УГЗ, 2024. – С. 24–26. – ISBN 978-985-590-228-8.
10. Гринфельд, Г.М. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: конспект лекций / Г.М. Гринфельд, А.В. Моисеев. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2014. – 76 с. – ISBN 978-5-7765-1102-8.
11. Реброва, И.А. Планирование эксперимента: учеб. пособие / И.А. Реброва. – Омск: СибАДИ, 2010. – 105 с.
12. Володарский, Е.Т. Планирование и организация измерительного эксперимента / Е.Т. Володарский, Б.Н. Малиновский, Ю.М. Туз. – Киев: Вища школа, 1987. – 280 с.
13. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): учеб. пособие / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потяженко. – Киев: Вища школа, 1980. – 264 с.
14. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – Изд. 2-е. – М.: Наука, 1976. – 139 с.
15. Халафян, А.А. Промышленная статистика: контроль качества, анализ процессов, планирование экспериментов в пакете STATISTICA: учеб. пособие / А.А. Халафян. – М.: Книжный дом «ЛИБ-РОКОМ», 2013. – 384 с.

**Получение оптимальных параметров скоростного электрохимического осаждения никелевых покрытий для деталей ПАСТ методом математического планирования эксперимента**

**Obtaining optimal parameters of high-speed electrochemical deposition of nickel coatings for parts of fire rescue equipment by the method of mathematical planning of the experiment**

***Рева Ольга Владимировна***

кандидат химических наук, доцент

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра химической, биологической, радиационной и ядерной защиты, профессор

Адрес: ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь

Email: volha107@rambler.ru

SPIN-код: 9028-4876

***Olga V. Reva***

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus», Chair of Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Protection, Professor

Address: Mashinostroiteley str., 25, 220118, Minsk, Belarus

Email: volha107@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4006-8678

***Говор Татьяна Алексеевна***

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», факультет подготовки научных кадров, адъюнкт

Адрес: ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь

Email: tatiana.govor.ucp@yandex.by

SPIN-код: 6586-2434

***Tatyana A. Govor***

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus», Faculty of Postgraduate Scientific Education, adjunct

Address: Mashinostroiteley str., 25, 220118, Minsk, Belarus

Email: tatiana.govor.ucp@yandex.by

ORCID: 0009-0002-7927-8971

## OBTAINING OPTIMAL PARAMETERS OF HIGH-SPEED ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL COATINGS FOR PARTS OF FIRE RESCUE EQUIPMENT BY THE METHOD OF MATHEMATICAL PLANNING OF THE EXPERIMENT

Reva O.V., Govor T.A.

*Purpose.* Development of a mathematical model of a multifactor process of hydrometallurgical synthesis of protective nickel coatings for fire rescue equipment parts from high-speed silicofluoride electrolytes to determine the optimal technological modes of operation when varying a number of factors (concentration of nickel silicofluoride in solution, cathodic current density, solution temperature).

*Methods.* The randomization method, standard techniques for determining electrochemical characteristics (thickness of deposited nickel coatings, current yield of the cathodic reaction), the «Desirability Profiles» module of the STATISTICA software package, as well as the method of full factorial experiment to obtain a regression model were applied in this work.

*Findings.* A full factorial experiment using a new high-speed silicofluoride electrolyte for nickel plating at three levels of factors affecting the deposition rate of nickel coatings was carried out: molar concentration of nickel silicofluoride ( $\text{NiSiF}_6$ ) in solution  $c = 1; 1.25; 1.5 \text{ mol/dm}^3$ , temperature of electrolyte solution  $t = 40; 50; 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , cathodic current density  $i = 8; 10; 12 \text{ A/dm}^2$ . As a result of the analysis of experimental data, a regression model for predicting the deposition rate of nickel coatings in the studied ranges of changing of the varying factors was developed. Optimal values of the varied factors are: molar concentration of  $\text{NiSiF}_6$  in solution  $c = 1.2 \text{ mol/dm}^3$ ; temperature of electrolyte solution  $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ ; cathodic current density  $i = 11.6 \text{ A/dm}^2$ . Under these conditions, the highest value of the dependent variable (deposition rate of nickel coating), which is  $240.7 \text{ } \mu\text{m/h}$ , is achieved.

*Application field of research.* The developed regression model makes it possible to determine the optimal range for each of the main parameters of the system, in particular, the concentration of nickel silicon fluoride in solution, cathode current density, and electrolyte temperature, which makes it possible to outline ways to minimize side processes (formation of nickel oxo- and hydroxo compounds and hydrogen release at the cathode) to obtain protective nickel coatings with specified properties.

*Keywords:* protective nickel coatings, high-speed silicofluoride electrolytes, nickel hexafluorosilicate complexes, full factor experiment.

(The date of submitting: July 10, 2024)

### REFERENCES

1. Gamburg Yu.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow: Yanus-K, 1997. 384 p. (rus)
2. Troshanin N.V., Bychkova T.I. Geteroligandnye komplekсы medi (II), nikelya (II), kobal'ta (II) s gidrazidom izonikotinovoy kisloty i L-gistidinom [Heteroligand copper (II), nickel (II) and cobalt (II) with isonicotinic acid hydrazide and L-histidine]. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya: Estestvennyye nauki*, 2021. Vol. 163, No. 1. Pp. 45–60. (rus). DOI: 10.26907/2542-064X.2021.1.45-60. EDN: GLHVYP.
3. Dolgikh O.V., Sotskaya N.V., Shamanaeva E.S. Elektroosazhdenie nikelya iz rastvorov, soderzhashchikh glitsin [Electrodeposition of nickel from solutions comprising glycine]. *Condensed Matter and Interphases*, 2006. Vol. 8, No. 4. Pp. 275–282. (rus). EDN: MUHJID.
4. Loginova O.Yu. Razrabotka sul'fatno-glitsinatno-khlordnogo elektrolita i usloviy elektroosazhdeniya splava nikel'-fosfor [Development of sulphate-glycinate-chloride electrolyte and conditions for electro-deposition of nickel-phosphorus alloys]. PhD tech. sci. diss.: 05.17.03. Moscow, 2016. 148 p. (rus)
5. Tarantina O.A., Evreinova N.V., Shoshina I.A., Naraev V.N., Tikhonov K.I. Elektroosazhdenie nikelya iz sul'fatnykh rastvorov v prisutstvii aminouksusnoy kisloty [Electrodeposition of nickel from sulphate solutions in the presence of aminoacetic acid]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010. Vol. 83, No. 1. Pp. 60–63. (rus). DOI: 10.1134/S107042721001012X. EDN: GJQFCK.
6. Belov P.A., Petrova V.O., Khorunzhaya E.Yu. Modelirovanie protsessa gal'vanicheskogo naneseniya kompozitsionnykh pokrytiy na osnove medi [Modelling of the process of electroplating of copper-based composite coatings]. *Auditorium*, 2016. No. 3 (11). Pp. 95–101. (rus). EDN: WWSWD.

7. Litovka Yu.V., Kirichenko G.A., Popova M.A., Popov A.S. SAPR gal'vanicheskikh protsessov [SAD for galvanic processes]. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2008. Vol. 14, No. 4. Pp. 882–891. (rus). EDN: KASBFF.
8. Solov'ev D.S., Litovka Yu.V. Matematicheskoe modelirovanie i optimal'noe upravlenie protsessom osazhdeniya gal'vanicheskogo pokrytiya v mnogoanodnoy vanne s uchetom izmeneniya kontsentratsii komponentov elektrolita [Mathematical modeling and optimal control deposition process galvanic coverings in a multianode bath taking into account change concentrations of electrolyte components]. *Computer Research and Modeling*, 2013. Vol. 5, No. 2. Pp. 193–203. (rus). EDN: QYUQUN.
9. Govor T.A., Reva O.V. Skorostnoy gidrometallurgicheskiy sintez bezdefektnykh zashchitnykh nikelovykh pokrytiy dlya detaley pozharной aviaryno-spasatel'noy tekhniki [Fast hydrometallurgical synthesis of defect-free protective nickel coatings for rescue equipment details]. *Proc. of XVII Intern. scientific-practical conf. young scientists «Obespechenie bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti: problemy i perspektivy»*, Minsk, April, 18, 2024. Minsk: University of Civil Protection, 2024. Pp. 24–26. (rus). ISBN 978-985-590-228-8.
10. Grinfel'd G.M., Moiseev A.V. *Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii* [Methods for optimizing experiments in chemical technology]: lecture notes. Komsomolsk-on-Amur: Komsomolsk-na-Amure State University, 2014. 74 p. (rus). ISBN: 978-5-7765-1102-8.
11. Rebrova I.A. *Planirovanie eksperimenta* [Experiment planning]: tutorial. Omsk: Siberian State Automobile and Highway University, 2010. 105 p. (rus)
12. Volodarskiy E.T., Malinovskiy B.N., Tuz Yu.M. *Planirovanie i organizatsiya izmeritel'nogo eksperimenta* [Planning and organisation of a measurement experiment]. Kiev: Vishcha shkola, 1987. 280 p. (rus)
13. Bondar' A.G., Statyukha G.A., Potyazhenko I.A. *Planirovanie eksperimenta pri optimizatsii protsessov khimicheskoy tekhnologii (algoritmy i primery)* [Planning an experiment when optimizing chemical technology processes (algorithms and examples)]: tutorial. Kiev: Vishcha shkola, 1980. 264 p. (rus)
14. Adler Yu.P., Markova E.V., Granovskiy Yu.V. *Planirovanie eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy* [Planning an experiment when searching for optimal conditions]. Moscow: Nauka, 1976. 139 p. (rus)
15. Khalafyan A.A. *Promyshlennaya statistika: kontrol' kachestva, analiz protsessov, planirovanie eksperimentov v pakete STATISTICA* [Industrial statistics: quality control, process analysis, experiment design in STATISTICA]. Moscow: LIBROKOM, 2013. 384 p. (rus)