

INFLUENȚA DENSITĂȚII DE CURENT CATODIC ASUPRA DIMENSIUNILOR NANOMETRICE ALE BLOCURILOR DE MOZAIC ȘI DISTORSIUNILOR ACOPERIRILOR ELECTROLITICE DE Fe-Ni, DEPUSE ÎN REGIM DE REZONANȚĂ ALE COMPONENTELOR VARIABILE ALE CURENTULUI ELECTRIC

Stoicev P., Lupașco A., Botez I., Colin T., Balandin A.

(Universitatea Tehnică a Moldovei)

Topală P., Ojegov A.,

(Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova)

În lucrare sunt prezentate cercetările experimentale privind influența densității de curent catodic și a parametrilor electrici ai conturului oscilant asupra mărimilor nanodimensionale ale blocurilor de mozaic și ale microdistorsiunilor acoperirilor electrolitice de Fe-Ni, depuse la curent continuu și în regim de rezonanță a componentelor variabile a curentului electric.

GENERALITĂȚI

Se știe că proprietățile de exploatare ale acoperirilor galvanice sînt determinate într-o mare măsură de structura lor. Prin varierea parametrilor electrolizei se reușește să se schimbe condițiile de electrocristalizare a acoperirilor într-un interval larg și, ca urmare, să se dirijeze formarea componentială și structurală a lor.

De exemplu, prin numeroase cercetări [1-10] s-a constatat că duritatea acoperirilor depinde într-o mare măsură de structura lor, care este determinată în întregime de condițiile electrolizei: densitatea de curent, temperatura, aciditatea electrolitului și componența lui, precum și forma curentului de polarizare ș. a.

Conform informațiilor din literatură [9, 11-13], microduritatea tuturor acoperirilor electrolitice depășește, de regulă, după această caracteristică metalele de aceleași nume, obținute prin procedeu metalurgic. Această caracteristică a acoperirilor galvanice se determină prin schimbarea polarizării catodice [2], includerea în ele a hidrogenului și a altor particule străine, distorsiunea rețelei cristaline, valoarea mărimii tensiunilor remanente etc.

În legătură cu acest fapt prezintă un deosebit interes cercetările privind influența parametrilor electrici ai CVCE asupra microstructurii și durității acoperirilor în cercetare.

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRICI AI CIRCUITULUI ÎN REZONANȚĂ ASUPRA DIMENSIUNILOR NANOMETRICE ALE BLOCURILOR DE MOZAIC (D) ȘI MICRODISTORSIUNILOR (ϵ) ACOPERIRILOR DE Fe-Ni

Se știe [2, 9, 14] că defectele rețelei cristaline a depunerilor electrolitice sunt produsele procesului de electrocristalizare. Numărul și amplasarea lor reciprocă e determinată în întregime de condițiile electrolizei. Prin varierea lor, se pot dirija proprietățile fizico-mecanice ale acoperirilor. Din această cauză cercetarea structurii fine, mai ales a aliajelor electrolitice, permite să se releveze cauzele îmbunătățirii proprietăților mecanice ale depunerilor. Pe de altă parte, studierea defectelor structurii cristaline a aliajelor permite deducerea anumitor informații referitoare la mecanismul de decurgere pe catod a fazei finale a reacțiilor electrochimice - electrocristalizării, ceea ce va permite de a face legătură între mecanismul de depunere a aliajelor pe catod și proprietățile lor și de a se apropia de soluționarea problemei privind obținerea aliajelor cu proprietăți fizico-mecanice prescrise.

În calitate de obiect de cercetare au fost acceptate acoperirile din aliajul fier-nichel, obținute din electrolitul cel mai bine studiat și care prezintă cel mai mare interes la ora actuală (g/l) [15]: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} — 450$;

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 40; $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2;
Hidroxilamină — 0,3...0,5.

În calitate de sursă de alimentare a băii electrolitice a fost utilizată schema de

principiu a sursei de alimentare în circuit de rezonanță (SACR) cu compensarea componentelor reactive de curent în circuitul electrolizei (Fig. 1) [25].

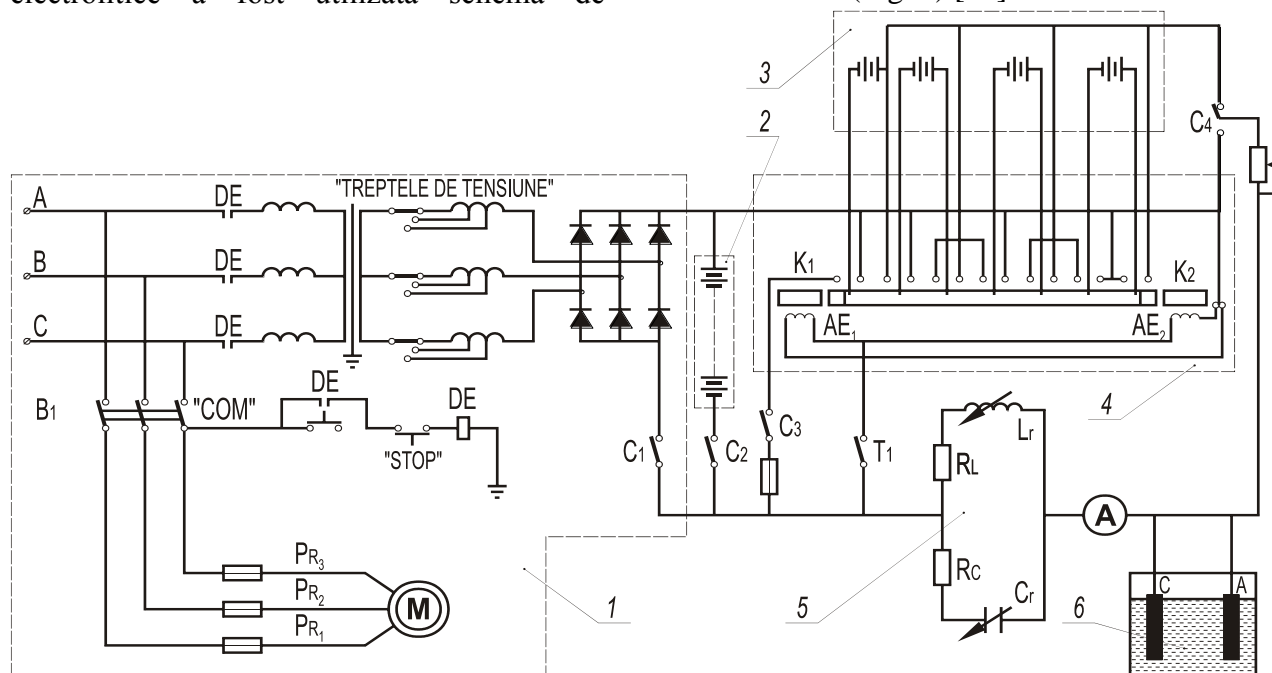


Fig. 1. Schema (electrică) de principiu a sursei de alimentare în circuit de rezonanță (SACR) cu compensarea componentelor reactive de curent în circuitul electrolizei [25].

Informațiile referitoare la influența parametrilor CVCE asupra structurii acoperirilor de fier și fier-nichel sunt foarte modeste [3, 16]. În legătură cu acest fapt prezintă interes studierea influenței parametrilor CVCE asupra parametrilor submicrostructurii acoperirilor de fier-nichel, care sunt cele mai perspective pentru utilizarea lor în întreprinderi de reparații, în virtutea unui șir de avantaje ale acestora [15, 17].

În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că schimbarea numai a parametrilor CVCE, celelalte condiții fiind identice, permite să se obțină acoperiri de fier-nichel cu diferite structuri [17], care, în cele din urmă, determină proprietățile fizico-mecanice și de antifricțiune ale depunerilor [18-21].

Cercetarea roentgenografică a aliajului electrolitic de fier-nichel a demonstrat că pe măsura creșterii densității de curent catodic dimensiunile zonelor de dispersare coerentă (z.d.c.) a aliajului, atât la depunere cu alimentare de la SAT, cât și cu alimentare de la SACR, se micșorează, iar microdistorsiunile rețelei cristaline se măresc (Fig. 2). Totuși e necesar de menționat că, în

intervalul densităților de curent cercetate ($20 \dots 60 \text{ A/dm}^2$) acoperirile de fier-nichel, depuse în regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = r_L^2 = r_C^2$), prezintă blocuri de mozaic de dimensiuni mai mici și valori ale microdistorsiunilor mai mari. Astfel, de exemplu, la $j_c = 20 \text{ A/dm}^2$ acoperirile de Fe-Ni depuse cu alimentarea de la SACR ating mărimea blocurilor de mozaic $D = 46 \text{ nm}$ (fig. 2, curba 1'), pe când aceleași acoperiri depuse cu alimentarea de la SAT ating valoarea $D = 62 \text{ nm}$ (Fig. 2, curba 1). Pe măsura creșterii densității de curent această diferență se micșorează întrucâtva și la $j_c = 60 \text{ A/dm}^2$ ea constituie $3,5 \text{ nm}$. Aceași legitate se observă și la cercetarea mărimilor microdistorsiunilor în aliajul electrolitic. De exemplu, la $j_c = 20 \text{ A/dm}^2$ diferența între mărimile microdistorsiunilor la depunere cu alimentare de la SAT și de la SACR a constituit $35 \cdot 10^{-5}$ unități, iar la $j_c = 60 \text{ A/dm}^2$ - numai $10 \cdot 10^{-5}$ unități (Fig. 2, curbele 2 și 2'). În felul acesta, aplicarea fenomenelor de rezonanță CVCE la depunerea acoperirilor cu fier-nichel nu a provocat schimbarea legității stabilite anterior

privind dependența parametrilor submicrostructurii de densitatea de curent.

Totodată, s-a observat că valoarea absolută a mărimilor blocurilor și microdistorsiunilor depinde de faptul dacă procesul de depunere decurge sau nu în regim de rezonanță a CVCE. Conform rezultatelor cercetărilor, reflectate în Fig. 2, rezultă că abaterea de la condițiile de rezonanță a CVCE ($\rho^2 \neq r_L^2 \neq r_C^2$) pentru orice densitate de curent trebuie să provoace obținerea depunerilor cu parametri submicrostructurii (D , ϵ) apropiați de cei relevați prin depunerea la curent continuu (Fig. 2, trecerea de la curbele 1,2 la 1', 2'). Din această cauză prezintă interes studierea influenței parametrilor electrici ai circuitului oscilant (raportul L/C) asupra parametrilor nanodimensionali a submicrostructurii aliajului fier-nichel.

În rezultatul analizei roentgenostructurale s-a constatat o influență extremală a parametrului $\rho^2 = f(L/C)$ asupra mărimii blocurilor de mozaic (D) și

microdistorsiunilor (ϵ) a depunerilor în limitele fiecărei densități de curent (Fig. 3 și Fig. 4). Totodată, s-a depistat că pe măsura creșterii impedanței caracteristice (ρ^2) a circuitului pînă la punctul de rezonanță mărimea blocurilor de mozaic se micșorează și atinge valori minime în punctul de rezonanță (PR) a CVCE (Fig. 3). Creșterea în continuare a impedanței caracteristice a circuitului (îndepărtarea de la PR) provoacă mărirea blocurilor. Totuși e de menționat că mărimile minime ale blocurilor de mozaic pentru toate densitățile de curent (20...60 A/dm²) se observă numai în apropierea punctului de rezonanță (PR) a CVCE, ceea ce denotă schimbarea mecanismului de formare a acoperirilor fier-nichel în aceste condiții de depunere. Se remarcă faptul că pe măsura creșterii densității de curent, valorile experimentale ale mărimii $D = f(\rho^2)$ se micșorează și pentru fiecare densitate de curent ele ating valoarea lor minimă (Fig. 3).

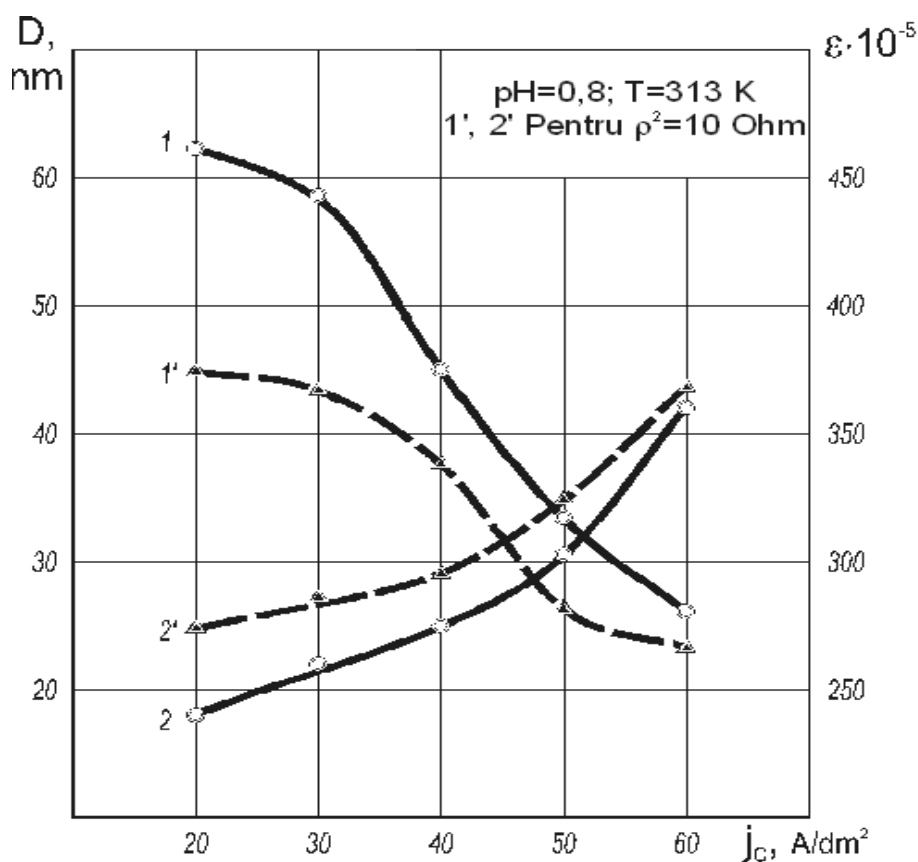


Fig. 2. Influența densității de curent catodic asupra mărimii blocurilor de mozaic (1, 1') și microdistorsiunilor (2, 2') în acoperiri cu fier-nichel la depunere cu alimentare de la SAT (1,2) și de la SACR (1', 2').

O imagine contrară se observă la cercetarea influenței valorilor parametrilor ρ^2 și j_c asupra mărimilor microdistorsiunilor aliajului fier-nichel (Fig. 4). S-a constatat că valoarea maximă a microdistorsiunilor

(pentru toate densitățile de curent) se obține la apropierea de PR ($\rho^2 = 10$). Îndepărtarea de PR provoacă micșorarea acestui parametru al submicrostructurii.

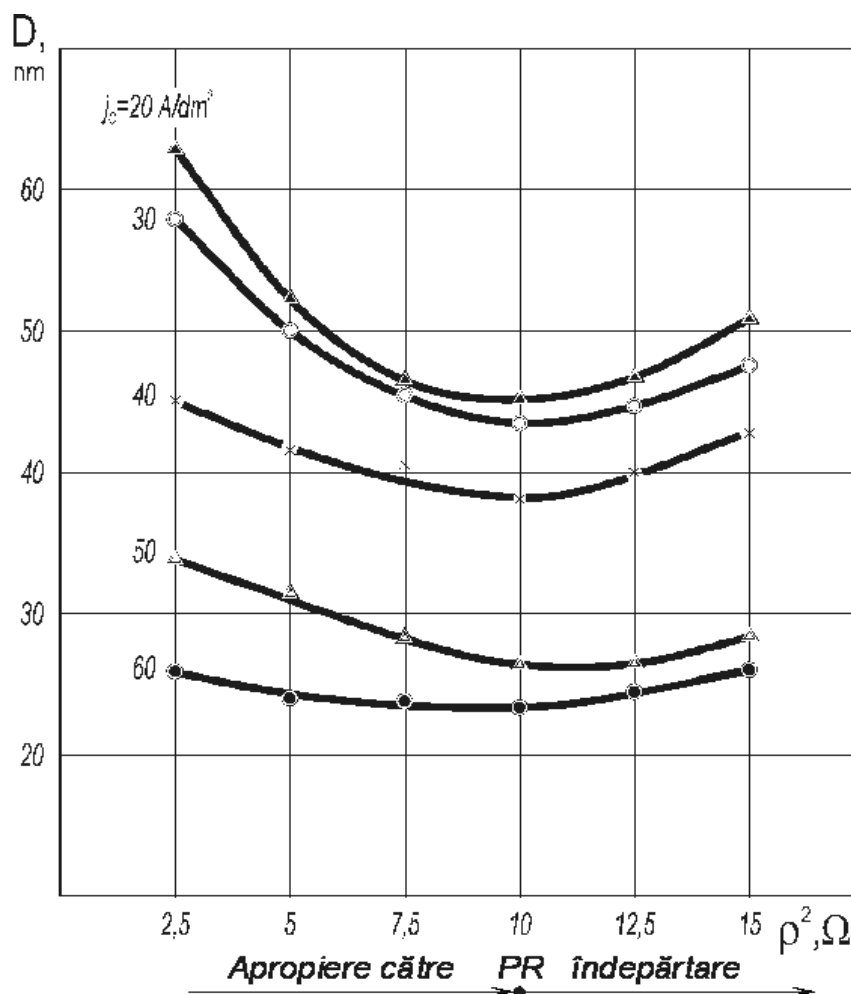


Fig. 3. Influența impedanței caracteristice a circuitului de rezonanță (ρ^2) și a densității curentului catodic (j_c) asupra mărimii blocurilor de mozaic în acoperirile Fe-Ni (pH = 0,8; T = 313 K)

În regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = 10$) valorile maxime ale mărimilor microdistorsiunilor pentru densități de curent de 20, 30, 40, 50 și 60 A/dm² ating, respectiv, (275, 280, 295, 323, 373)·10⁻⁵. În felul acesta, aplicarea fenomenelor de rezonanță a CVCE nu încalcă corelația bine cunoscută dintre densitatea de curent și parametrii submicrostructurii depunerilor: pe măsura creșterii densității de curent mărimile blocurilor de mozaic se micșorează, iar mărimile microdistorsiunilor cresc (Fig. 2). În

același timp, e de menționat că pentru prima oară a fost relevată influența distinctivă a corelației parametrilor circuitului oscilant (L/C) asupra parametrilor submicrostructurii acoperirilor de fier-nichel în limitele fiecărei densități de curent: schimbarea corelației L/C (la $r_L = r_C$) într-o direcție sau alta de la PR provoacă obținerea depunerilor cu parametri distinctivi ai submicrostructurii acoperirilor (Fig. 3 și Fig. 4), ceea ce prezintă interes din punctele de vedere științific și practic.

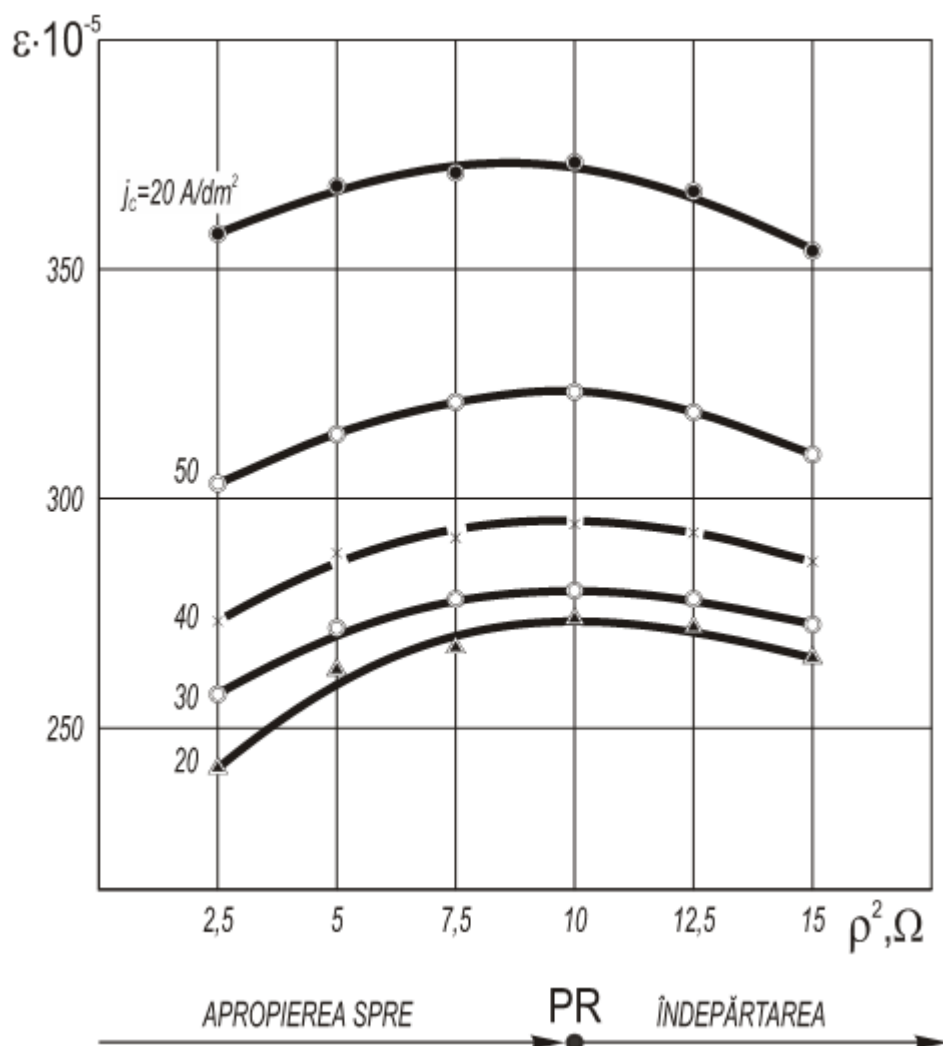


Fig. 4. Influența impedanței caracteristice a circuitului oscilant (ρ^2) și a densității de curent (j_c) asupra mărimii microdistorsiunilor (ϵ) în acoperiri Fe-Ni (pH = 0,8; T = 313 K)

Probabil, acest fenomen este condiționat de schimbarea polarizării catodului în regim de rezonanță a CVCE și de schimbarea amplitudinii CVCE în cursul unei perioade de trecere a acesteia. La atingerea regimului de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = r_L^2 = r_C^2$) mărimea curentului în impuls atinge valoarea maximă (I_{CVCE}^{\max}) și, însumându-se cu mărimea componentei constante (I_{CCCE}) provoacă creșterea densității reale de curent pe catod. Și viceversa, la atingerea mărimii I_{CVCE}^{\min} - densitatea reală de curent scade. În continuare la fiecare perioadă de trecere a CVCE prin regim de rezonanță acest ciclu se repetă. În temeiul teoriei generale de formare și de creștere a cristalelor la electrocristalizare [22-24] stă mecanismul de pătrundere a atomului de metal în rețeaua cristalină (formarea fazei cristaline a metalului pe catod) iar aceasta,

într-o mare măsură, depinde de mărimea supratensiunii. Din această cauză, anume existența unor supratensiuni mari de emanare a metalelor din grupul „fier” exercită influența sa specifică asupra proceselor de formare a centrelor și de creștere a depunerii cristaline pe catod. Prin urmare, variind parametrii CVCE și, ca urmare, polarizarea electrodului, se pot schimba nanodimensiunile blocurilor de mozaic a acoperirilor fier-nichel în sensul dorit, iar acestea, la rândul lor, trebuie să provoace obținerea depunerilor cu diferite structuri.

CONCLUZII

1. Prin cercetările roentgenografice efectuate s-a constatat că pe, măsura creșterii densității de curent la catod mărimea blocurilor de mozaic (D) ale aliajului fier-

nichel, atât la depunerea la curent continuu (alimentarea de la SAT), cât și în cazul folosirii rezonanței CVCE (alimentarea de la SACR), se reduce, iar microdistorsiunile rețelei cristaline (ϵ) se măresc. Însă în intervalul densităților de curent studiat ($20 \dots 60 \text{ A/dm}^2$), acoperirile de fier-nichel, depuse în regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = r_L^2 = r_C^2$), prezintă o mărime mai mică a blocurilor de mozaic și valori mai mari ale microdistorsiunilor în raport cu acoperirile depuse la curent continuu.

2. S-a remarcat corespondența calitativă în schimbarea dimensiunilor medii ale granulelor și blocurilor de mozaic, determinate cu ajutorul microscopului electronic. Cel mai mare efect al rezonanței CVCE asupra constituției structurii fine a depunerilor de fier-nichel se atinge la următorii parametri electrici ai circuitului oscilant: $\rho^2 = r_L^2 = r_C^2 = 10 \ \Omega$ (ceea ce corespunde parametrilor electrici ai conturului oscilant: $L_r = 2 \text{ H}$, $C_r = 0,2 \text{ F}$). Variind raportul parametrilor de acordare (L_r/C_r) ai circuitului rezonant, se pot schimba în sensul necesar dimensiunile nanometrice ale granulelor aliajului fier-nichel ($0,1 \dots 3 \ \mu\text{m}$).

BIBLIOGRAFIE

1. Белонучкин, П.П. Исследование влияния форм поляризующего тока применительно к ремонту деталей машин.: Автореф. Дис. канд. техн. наук.- Кишинев, 1969. 15 с.
2. Ваграмян, А.Т.; Петрова, Ю.С. Физико-механические свойства электролитических осадков.-М.: Изд. АН СССР, 1960, 206 с.
3. Гологан, В.Ф. Технологическое обеспечение оптимальных эксплуатационных характеристик восстановленных автотракторных деталей электролитическим железом. Дис. докт. техн. наук. Кишинев, 1990. 267 с.
4. Гологан, В.Ф.; Аждер, В.В.; Жавгуряну, В.Н. Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: «Штиинца», 1979. 110 с.
5. Косов, В. П. Теоретические основы и разработка технологии восстановления изношенных деталей железением на периодическом токе. Автореф. дисс. докт. техн. наук.-Кишинев, 1979. 33 с.
6. Мелков, М.П. Твердое осталивание автотракторных деталей. М.: Изд. "Транспорт", 1971. 221 с.
7. Молчанов, В.Ф.; Романовский, Н.Л. Повышение качества хромовых покрытий- В сб.: Теория и практика применения износостойких покрытий в машиностроении, приборостроении и ремонтном деле. Киев, КДНТП, 1966. с. 28-46.
8. Петров, Ю.Н.; Косов, В.П.; Стратулат, М.П. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями. Изд. "Картя молдовеняска", Кишинев, 1976, 146 с.
9. Петров, Ю.Н. Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий. Таджикиздат, Сталинабад, 1957, 156 с.
10. Рапопорт, Л.С. Исследование влияния параметров периодического тока на работоспособность автотракторных деталей, восстановленных железением. Автореф. дисс. канд. техн. наук.-Кишинев, 1977. 19 с.
11. Андреева, Л.Н. Выбор условий электролиза для ремонта изношенных деталей тракторов, автомобилей и сельскохозяйственных машин железением. Автореф. Дис. канд. техн. наук, Кишинев, 1971. 15 с.
12. Ваграмян, А.Т. Гальванические покрытия в ремонтном производстве. Киев: Техника, 1975.-175 с.
13. Пиявский, Р.С. Гальванические покрытия в ремонтном производстве. Киев: Техника, 1975. 175 с.
14. Ревякин, В.П. Металлопокрытия электролитическими сплавами, как метод восстановления автотракторных деталей. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Л., 1958, 17 с.
15. А.с. № 863724 (СССР). Электролит для осаждения сплава железо-никель / Гологан В.Ф., Жавгуряну В.Н.,

Стойчев П.Н., Буланый С.Н./ Оpubл. в БИ № 34, 1981.

16. Стойчев, П.Н. Восстановление автотракторных деталей гальваническими покрытиями с использованием резонансных явлений. Дис. канд. техн. наук. Кишинев, 1983. 156 с.

17. Стойчев, П.Н.; Гологан, В.Ф.; Жавгурияну, В.Н.; Гораш, И.К. Особенности процесса нанесения и физико-механические свойства железо-никелевых покрытий. Тез. докл. к обл. семинару "Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов". ПДНТП, г.Пенза, 1984, с.32-33.

18. Антосяк, В.Г.; Стойчев, П.Н.; Жавгурияну, В.Н.; Рошкован, Г.В. Использование резонансных явлений для повышения эффективности процесса электроосаждения. В сб. "Расчет и конструирование деталей и узлов машин и методы их испытаний", Изд. "Штиинца". Кишинев, 1988. с. 32-40.

19. Гологан, В.Ф.; Аждер, В.В.; Жавгурияну, В.Н.; Стойчев, П.Н. Антифрикционные и противозадирные свойства железо-никелевых покрытий. ВНТК "Трибоника и антифрикционное материаловедение", Новочеркасск, 1980. с. 235-236.

20. Жавгурияну, В.Н.; Стойчев, П.Н.; Рошкован, Г.В.; Фрунзе, В.Д. Повышение усталостной прочности композиции "основа-покрытие". РНТК, посвященная 25-летию образования КПИ им. С. Лазо, Кишинев. 1989, с. 64.

21. Стойчев, П.Н.; Жавгурияну, В.Н.; Рошкован, Г.В.; Кулев, М.К. Сравнительные испытания усталостной прочности композиции «основа-покрытие» при нанесении осадков с использованием резонансных явлений токов. РНТК, посвященная 25-летию образования КПИ им. С. Лазо, Кишинев, 1989, с. 61.

22. Мамонтов, Е.А. Исследование механизма электроосаждения и физико-механические свойства электролитического железа. Автореф. дисс. докт. хим. наук.- М.: ИФХ АН СССР. 1969. 29 с.

23. Феттер, К. Электрохимическая кинетика.-М.: Химия, 1971, 434 с.

24. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972, 536 с.

25. Авторское свид. № 819232 (СССР). Устройство для питания гальванических ванн. Антосяк, В.Г.; Гологан, В.Ф.; Маковейчук, Г.Е.; Свирчевский, А.М.; Стойчев, П.Н. публ. в БИ № 13, 1981.

CZU: 621.357:620.178.162

THE INFLUENCE OF CATHODIC CURRENT DENSITY ON THE NANOMETRIC DIMENSIONS OF MOSAIC BLOCKS AND ON DISTORTIONS OF Fe-Ni ELECTROLYTIC COATING, DEPOSITED IN A REGIME OF RESONANCE OF ELECTRIC CURRENT VARIABLES COMPONENTS

Stoicev P., Lupașco A., Botez I., Colin T., Balandin A.

(Technical University of Moldova)

Topală P., Ojegov A.

(Alec Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The paper is devoted to experimental investigations concerning the influence of cathodic current density and the electric parameters of the oscillating contour on nanodimensional sizes of mosaic blocks and of microdistortions of Fe-Ni electrolytic coating deposited during a continuous current in a regime of resonance of electric current variable components.

Prezentat la redacție la 14 martie 2012