

DIRIJAREA NANODIMENSIONALĂ A ACOPERIRILOR ELECTROLITICE DE Fe-Ni, DEPUSE ÎN REGIM DE REZONANȚĂ, ALE COMPONENTELOR VARIABLE ALE CURENTULUI ELECTRIC (CVCE)

Prof. univ. dr.hab. P. STOICEV¹, Prof. univ. dr.hab. P. TOPALĂ²,
Asist. lect. A. OJEGOV², Conf. univ. dr. N. TRIFAN¹, lect. univ. N. PÂNZARU²

¹ Universitatea Tehnică a Moldovei, ² Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

REZUMAT. În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale, privind posibilitatea de influență a curentului catodic (j_c) și a parametrilor electrici a conturului oscilant (R, L, C) asupra mărimilor nanodimensionale ale blocurilor de mozaic (D) și microdistorsiunilor (ϵ) a acoperirilor aliajului electrolitic de Fe-Ni, depus în regim de rezonanță a CVCE.

Cuvinte cheie: caprolactamă, rezonanță.

ABSTRACT. The paper presents results of theoretical and experimental research on the possibility of influence of cathodic current (j_c) and the electrical parameters of contour oscillating (R, L, C) on nanosized sizes of mosaic blocks (D) and micro distortions (ϵ) of electrolytic coating Fe-Ni alloy, deposited under CVCE resonance.

Keywords: caprolactam, resonance.

1. GENERALITĂȚI

Se cunoaște, că proprietățile de exploatare ale acoperirilor galvanice în mare măsură se determină de structura lor. Prin varierea regimurilor de electroliză se reușește să se schimbe condițiile de electrocristalizare a acoperirilor într-un interval destul de larg, și ca urmare să se dirijeze cu formarea componentială și structurală a lor.

De exemplu, prin numeroasele cercetări efectuate de autori [1-10] s-a constatat, că duritatea acoperirilor depinde în mare măsură de structura lor, care se determină în întregime de condițiile de electroliză: densitatea de curent, temperatura și aciditatea electrolitului, precum și componența lui, forma curentului de polarizare ș. a.

Conform informațiilor din literatură [9, 11, 12], microduritatea tuturor acoperirilor electrolitice depășește de regulă, după această caracteristică, metalele de aceleași nume, obținute prin procedee metalurgice. Această caracteristică a acoperirilor galvanice se determină prin schimbarea polarizării catodice [2], includerea în ele a hidrogenului și 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.

2. INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRICI AI CIRCUITULUI ÎN REZONANȚĂ

În acest subcapitol se prezintă influența parametrilor electrici ai circuitului în rezonanță asupra dimensiunilor nanometrice ale blocurilor de mozaic (D) și microdistorsiunilor (ϵ) acoperirilor aliajului de Fe-Ni.

Se știe [2, 9, 13], că defectele rețelei cristaline a depunerilor electrolitice sunt produsele procesului de electrocristalizare. Numărul și amplasarea reciprocă a lor se determină în întregime de condițiile de electroliză. Prin varierea acestora 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 poate să scoată la iveală anumite informații referitoare la mecanismul de decurgere pe catod a fazei finale a reacțiilor electrochimice – electro-

cristalizării, ceea ce va permite de a face legătură între mecanismul de depunere a aliajelor pe catod cu 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 galvanice din aliajul fier-nichel, obținute din electrolitul cel mai bine studiat și care prezintă cel mai mare interes la ora actuală (g/l) [14]:

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 450$;
- $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40$;
- $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2$;
- 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), [24].

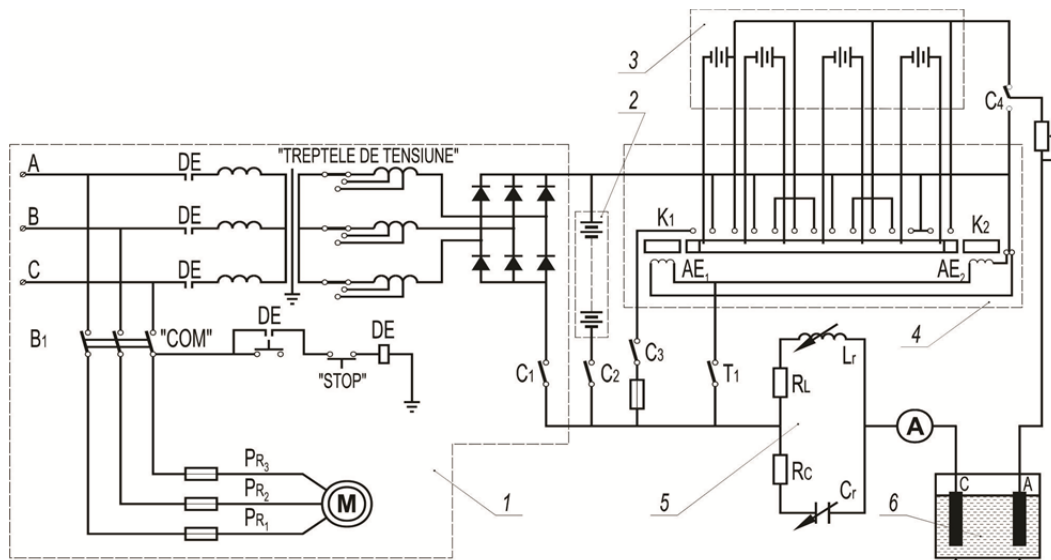


Fig. 1. Schema (electrică) de principiu a sursei de alimentare în circuit de rezonanță (SACR) cu compensarea componentelor reactive de curent în circuitul electrolizei [24].

Informații referitoare la influența parametrilor CVCE asupra structurii acoperirilor de fier și fier-nichel sunt foarte modeste [3, 15]. În legătură cu acest fapt prezintă interes studiarea influenței parametrilor CVCE asupra parametrilor submicrostructurii acoperirilor de fier-nichel, care sunt cele mai perspective pentru utilizarea lor în întreprinderile de reparații, în virtutea unui șir de avantaje ale acestora [16, 18].

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 [16], care, în cele din urmă, determină proprietățile fizico-mecanice și de antifricțiune ale depunerilor [17-21].

Cercetările roentgenografice 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 la depunerea 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 ($\rho = r_L = r_C$), 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 nm. Aceeași 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 a CVCE la depunerea acoperirilor cu fier-nichel nu a provocat schimbarea legității stabilite anterior, privind dependența parametrilor submicrostructurii în funcție de densitatea de curent la depunerea lor de la curent continuu.

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 figura 2, rezultă că abaterea de la condițiile de rezonanță a CVCE ($\rho \neq r_L \neq r_C$) pentru orice densitate de curent trebuie să provoace

obținerea depunerilor cu parametrii submicrostructurii (D , ϵ), apropiați de cei relevați prin depunerea la curent continuu (fig. 2, trecerea de la curbele 1, 2 la 1', 2').

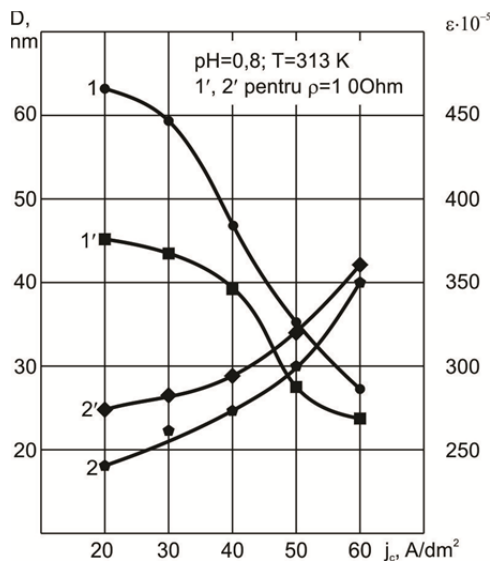


Fig. 2. Influența densității de curent catodic asupra mărimii blocurilor de mozaic (1, 1') și microdistorsiunilor (2, 2') în acoperiri cu fier-nichel la depunere cu alimentare de la SAT (1, 2) și de la SACR (1', 2').

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).

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.

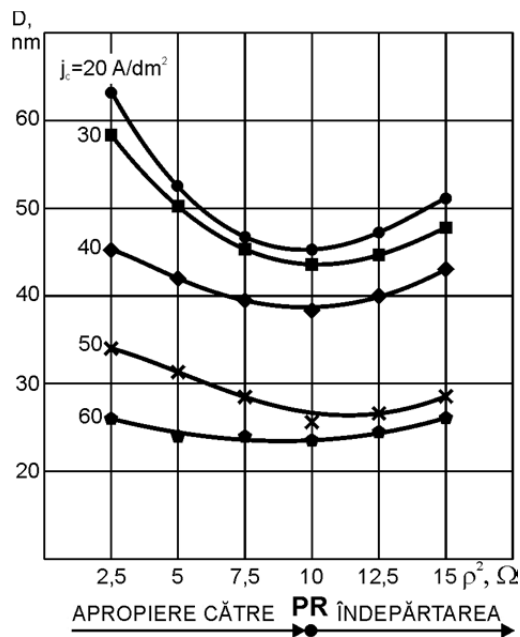


Fig. 3. Influența impedanței caracteristice a circuitului de rezonanță (ρ^2) și densității curentului catodic (j_c) asupra mărimii blocurilor de mozaic în acoperirile Fe-Ni ($pH = 0,8; T = 313 K$).

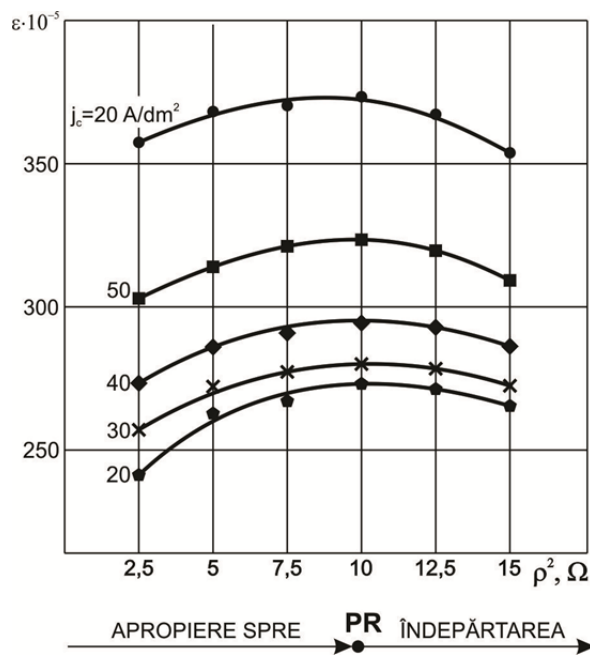


Fig. 4. Influența impedanței caracteristice a circuitului oscilant (ρ^2) și densității de curent (j_c) asupra mărimii microdistorsiunilor (ϵ) în acoperiri Fe-Ni ($pH = 0,8; T = 313 K$).

În regim de rezonanță a CVCE ($\rho^2 = 10$) valorile maxime ale mărimilor microdistorsiunilor pentru densitățile de curent 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 se cere să se menționeze, 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 parte sau în altă parte de la PR, provoacă obținerea depunerilor cu parametrii distinctivi ai submicrostructurii acoperirilor (fig. 3 și fig. 4), ceea ce prezintă interes din punctele de vedere științific și practic.

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) și, 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 și proprietăți fizico-mecanice ale lor.

3. 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 ($20...60 \text{ A/dm}^2$) acoperirile de fier-nichel, depuse în regim de rezonanță a CVCE ($\rho = r_L = r_C$), 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 corespunderea calitativă în schimbarea dimensiunilor medii ale granulelor și blocurilor de mozaic, apreciate 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 dorit dimensiunile nanometrice ale granulelor aliajului fier-nichel ($0,1...3 \mu\text{m}$), iar acestea din urmă – microstructura și proprietățile fizico-mecanice ale lor.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Belonuchkin P. *Issledovanie vliyaniya form polyarizuyushego toka primeniteli'no k remontu detalej mashyn*. Autoreferat de doctor în tehnică. Chișinău, 1969, 15 p.
- [2] Vagramyan A., Petrova Yu. *Fiziko-mexanicheskie svoystva e'lektroliticheskix osadkov*. Moskva, izd. Akademii Nauk, SSSR 1960, 206 p.
- [3] Gologan V. *Tehnologicheskoe obespechenie optimal'ny'x e'kspluatatsionny'x harakteristik vosstanovlenny'x avtotraktorny'x detalej e'lektroliticheskim jelezom*. Teza de doctor habilitat. Chișinău, 1990, 267 p.
- [4] Gologan V., Azhder V., Zhavgureanu V. *Povy'shenie dolgovechnosti detalej mashyn iznosostojkimi pokry'tiyami*. Chișinău: Știința, 1979. 119 p.
- [5] Kosov V. *Teoriticheskie osnovy' i razrabotka texnologhii vosstanovleniya iznoshenny'x detalej zhelezneniem na pereodicheskom toke*. Autoreferat de doctor habilitat. Chișinău, 1979, 33 p.
- [6] Melkov M. *Tvyordoe ostalivanie avtotraktorny'x detalej*. Moskva: Transport, 1971. 221 p.
- [7] Molchanov V. Romanovskij N. *Povy'shenie kachestva pokry'tij*. În: Teorya i praktika primeneniya iznosostojkix pokry'tij v mashinostroenii, priborostroenii i remontnom dele. Kiev: KDNTTP, 1966. p. 28-46.
- [8] Petrov Yu., Kosov V., Stratulat M. *Remont avtotraktorny'x detalej galvanicheskimi pokry'tiyami*. Chișinău: Cartea moldovenească, 1976. 146 p.
- [9] Petrov Yu. *Vliyanie uslovij e'lektroliza na svoystva e'lektroliticheskix zheleznyx pokry'tij*. Stalinabad, 1957. 156 p.
- [10] Rapoport L. *Issledovanie vliyaniya parametrov pereodicheskogo toka na rabotosposobnost' avtotraktorny'x detalej, vosstanovlenny'x zhelezneniem*. Autoreferat de doctor în tehnică. Chișinău, 1977, 19 p.
- [11] Andreeva L. *Vy'bor uslovij e'lektroliza dlya remonta iznoshenny'x detalej traktorov, avtomobilei i sel'skoxozyajstvenny'x mashyn zhelezneniem*. Autoreferat de doctor în tehnică. Chișinău, 1971, 15 p.
- [12] Vagramyan A. *Galvanicheskije pokry'tiya v remontnom proizvodstve*. Kiev: Tekhnika, 1975. 175 p.
- [13] Revyakin V. *Metallopokry'tiya e'lektroliticheskimi splavami, kak metod vosstanovleniya avtotraktorny'x detalej*. Autoreferat de doctor în tehnică. Leningrad, 1958, 17 p.
- [14] Brevet de invenție nr. 863724. *E'lektrolit dlya osazhdeniya splava jelezo-nikheli*. Gologan V., Zhavgureanu V., Stojcev P., Bulannyj S. BOPI nr. 34/1981.

- [15] Stojchev P. *Vosstanovlenie avtotraktorny'x detalej gal'vanicheskimy pokryt'iyami s ispol'zovaniem rezonansny'x yavlenii*. Teza de doctor în tehnică. Chișinău, 1983, 156 p.
- [16] Stojcev P., Gologan V., Zhavgureanu V., Gorash I. *Osobnosti proczessa naneseniya i fizicomexanicheskie svojstva zhelezo – nikelevy'x pokry'tij*. În: Tezele seminarului Teoriya i praktika e'lectroosazhdeniya metallov i splavov. Penza, 1984. p. 32-33.
- [17] Antosyak V., Stojcev P., Zhavgureanu V., Roshkovan Gh. *Ispolzovanie rezonansny'x yavlenii dlya povysheniya e'ffektivnosti proczessa e'lectroosazhdeniya*. În: Culegerea de lucrări Raschyot i konstruirovaniye detalej i uzlov masyn i metody' ix ispy'tanii. Chișinău: Știința, 1988. p. 32-40.
- [18] Gologan V., Azhder V., Zhavgureanu V., Stojcev P. *Antifrikcionny'e i protivozadirnye svojstva zhelezo – nikelevy'x pokry'tij*. În: Tribotexnika i antifrikcionnoe materialovedenie. Novoherkask, 1980. p. 235-236.
- [19] Zhavgureanu V., Stojcev P., Roshkovan Gh., Frunze V. *Povyshenie ustalostnoj prochnosti kompozicii „osnova – pokry'tie”*. În: Conferința Jubiliară, 25 ani de la fondarea Institutului Politehnic din Chișinău. Chișinău, 1989. p. 64.
- [20] Stojcev P., Zhavgureanu V., Roshkovan Gh., Kulev M. *Sravnitel'ny'e ispy'taniya ustalostnoj kompozicii „osnova – pokry'tie” pri nanesenii osadkov s ispol'zovaniem rezonansny'x yavlenij tokov*. În: Conferința Jubiliară, 25 ani de la fondarea Institutului Politehnic din Chișinău. Chișinău, 1989. p. 61.
- [21] Mamontov E. *Issledovanie mexanizma e'lectroosazhdeniya i fiziko – mexanicheskie svojstva e'lectroliticheskogo jeleza*. Autoreferat de doctor în chimie. Moskva, 1969, 29 p.
- [22] Fetter K. *E'lectroximicheskaya kinetika*. Moskva: Ximiya, 1971. 434 p.
- [23] Levin A. *Teoreticheskie osnovy e'lectroximii*. Moskva: Metallurghiya, 1972. 536 p.
- [24] Brevet de invenție nr. 819232. *Ustrojstvy' dlya pitaniya gal'vanicheskix vann*. Antosyak V., Gologan V., Makovejchuk G., Svirchevskij A., Stojcev P. BOPI nr. 13/1981.