

УДК 621.357.7

Н.Л. Смоляг, доцент; В.В. Ганисевский, студент; И.М. Жарский, профессор

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

The process of iron coating electrodeposition with using impulse unipolar DC. It is established that by changing of the composition of the solution and the anode/cathode correlation and overvoltage it can operate by quality of produced coating. The microhardness of produced coating and it is dependence from electrolysis current conditions is determined. The choice of the variables of the impulse electrolysis is attest by conforming results of calculation.

Нестационарный электролиз, в частности импульсный, значительно расширяет диапазон переменных факторов, которые влияют на качество гальванопокрытий, и поэтому механизм образования осадков при импульсном электролизе с теми или иными свойствами пока не изучен достаточно полно и в большинстве случаев подбор режимов электролиза осуществляется эмпирически [1–3].

При этом в первую очередь принимается во внимание изменение поляризуемости катода и наличие концентрационных затруднений, влияющих на число пересыщений, определяющих число зарождающихся трех- или двумерных зародышей. Степень обеднения раствора у поверхности электрода, качество осадка, его микротвердость и прочность сцепления с подложкой напрямую зависят также от продолжительности импульса тока, которая определяет возможность достижения стационарных условий распределения концентрации у электрода и перераспределения парциальных токов протекающих параллельных реакций [4].

При решении уравнений, описывающих случай нестационарной диффузии, зависимость концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода  $c_s$  от продолжительности процесса  $\tau$  выражается уравнением

$$c_s = c_0 \pm 1,129 i/zF(\sqrt{\tau/D}), \quad (1)$$

где  $c_s$  – концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода, моль/м<sup>3</sup>;  $c_0$  – концентрация разряжающихся ионов в объеме электролита, моль/м<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии ионов, м<sup>2</sup>/с;  $\tau$  – продолжительность импульса, с.

Очевидно, что изменение концентрации  $dc_s/dt$  у поверхности электрода пропорционально току и корню квадратному из времени. Тем самым наиболее высокая скорость изменения концентрации должна наблюдаться в первый момент после включения тока. При достаточно продолжительном времени импульса концентрация ионов постепенно снижается и при достижении времени  $\tau = \tau_n$  становится равной нулю. Величина  $\tau_n$  называется переходным временем и определяется

$$\tau_n = \pi D/4[(zF/i)c_0]^2. \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет определить предельно допустимую длительность импульса при данном токе, при которой не достигается предельный ток и не наблюдается потеря устойчивости плоского фронта роста осадка, приводящая к образованию игольчатых или дендритообразных кристаллов [4].

Значение предельного диффузионного тока в процессе железнения может быть оценено из соотношения

$$i_{\text{пред}} = -zFDc_s/\delta. \quad (3)$$

Ориентировочный расчет дает значение предельного тока около  $200 \text{ А/дм}^2$ . Расчет  $i_{\text{пред}}$  проводился без учета того, что на катоде кроме осаждения железа протекает процесс выделения водорода. Выделяющийся водород перемешивает электролит в прикатодном слое, вследствие чего следует ожидать увеличения предельной плотности тока в реальных условиях.

Из уравнения (1) следует, что отношение концентраций ионов у поверхности электрода в моменты времени  $t$  и  $t_n$  имеет вид

$$c_s(\tau)/c_s(\tau_n) = 1 - \sqrt{(\tau/\tau_n)}, \quad (4)$$

а возникающее диффузионное перенапряжение можно оценить как

$$\eta_d = RT/zF[\ln\{1 - \sqrt{(\tau/\tau_n)}\}]. \quad (5)$$

При  $\tau = \tau_n$  отношение концентраций стремится к нулю, а концентрационная поляризация к бесконечно большому значению. Резкое снижение концентрации ионов у поверхности электрода снижает вероятность зарождения новых кристаллов, поэтому продолжительности импульса большие, чем  $\tau_n$ , нецелесообразны.

С использованием приведенных выше соотношений сделана оценка  $\tau_n$ ,  $c_s(\tau)/c_s(\tau_n)$  при различной концентрации разряжающихся ионов и различных плотностях тока с целью определения параметров нестационарного электролиза, поддержание которых обеспечит получение железных покрытий с требуемыми показателями микротвердости, прочности сцепления и приемлемым выходом по току (рис. 1). Расчетные и экспериментальные данные получены для растворов, составы и методы анализа и приготовления которых приведены в [5].

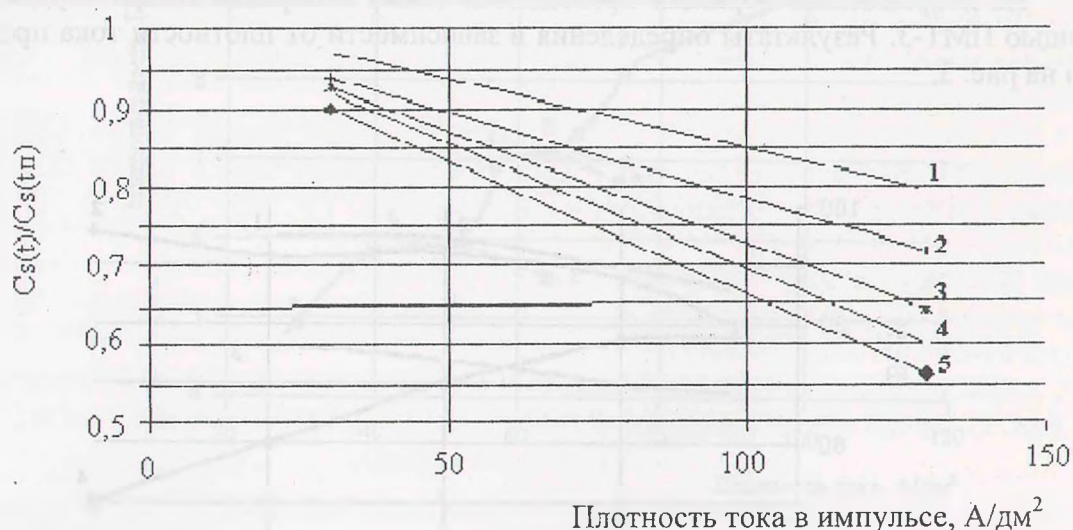
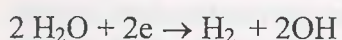


Рис. 1. Влияние параметров импульсного электролиза на распределение концентрации ионов железа (II). Время импульса изменяли от 10 до 50 мс; время импульса: 1 — 10 мс, 2 — 20 мс, 3 — 30 мс, 4 — 40 мс, 5 — 50 мс

Из анализа полученных данных следует, что увеличение времени импульса до 40–50 мс должно приводить к все более неравномерному росту осадка по толщине вследствие того, что изменение концентраций в начальный момент времени и к концу импульса может достигать 55–60%. В таких условиях, вероятно, следует ожидать нарушения стабильности процесса, а следствие этого – отсутствие возможности получения покрытий с наперед заданными свойствами. Приведенные зависимости получены без учета влияния на процесс электроосаждения железа электролиза воды с образованием водорода по реакции



Вследствие протекания такого процесса может достигаться существенное различие в значении рН для объема раствора и прикатодного слоя. Повышение рН сверх допустимых пределов у поверхности электрода приводит, в частности, к хрупкости покрытий, плохому сцеплению, появлению питтинга. Избежать этого можно, закономерно с ростом плотности тока увеличивая кислотность раствора. Однако и в этом случае снижение рН сверх некоторого оптимального значения может привести к ухудшению эффективности процесса вследствие перераспределения тока на выделение водорода и осаждение железа.

Из этих соображений в ходе эксперимента соотношение импульса к паузе поддерживалось 10:1 при длительности импульса 10 мс. Наличие паузы является обязательным условием, обеспечивающим выравнивание концентраций и поддержание протекания процесса в условиях, приближающихся к стационарным.

При проведении импульсного электролиза плотность тока изменялась в пределах от 30 до 120 А/дм<sup>2</sup> при указанном выше соотношении  $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$ . Были получены отношения выхода по току в зависимости от плотности тока (рис. 2).

На покрываемых образцах проводилось также измерение микротвердости с помощью ПМТ-3. Результаты определения в зависимости от плотности тока представлены на рис. 3.

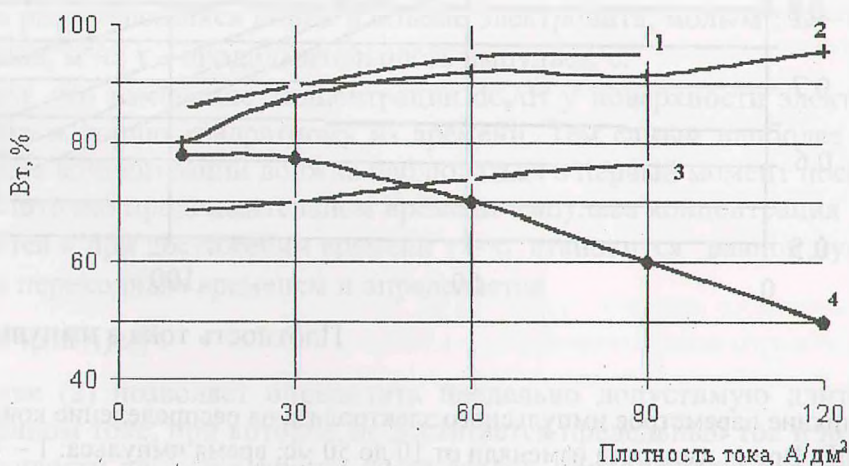


Рис. 2. Влияние плотности тока и режима электролиза на катодный (кривая 1, 2) и анодный (кривая 3, 4) выходы по току; 1 – электролиз на постоянном токе; 2 – электролиз в импульсном режиме; 3 – без добавки хлорида натрия; 4 – с добавкой хлорида натрия

При амплитудных плотностях тока до  $45 \text{ А/дм}^2$  покрытие хорошего качества получено при кислотности раствора, равной 1,5 единиц рН (рис. 3, кривая abc). При дальнейшем увеличении  $i_k$  при том же значении рН снижается прочность сцепления покрытия с основой и наблюдается независимость микротвердости вместо ожидаемого ее увеличения (участок  $cc'$ ). Наиболее приемлемое объяснение этому – включение в осадок основных солей железа, вероятность образования которых в таких условиях чрезвычайно высока. Понижение рН раствора до 1,3 не сказалось на выходе по току, но вызвало увеличение микротвердости покрытия (участок зависимости cde). При повышении плотности тока до  $60 \text{ А/дм}^2$  рН раствора необходимо снизить до 1,1. Дальнейшее снижение величины рН при одновременном повышении плотности тока приводит к заметному снижению выхода по току за счет преимущественного выделения водорода. Вместе с тем микротвердость покрытий закономерно возрастает от 4,9 до 9 ГПа с ростом плотности тока до  $120 \text{ А/дм}^2$  (участок fgh).

В ходе осаждения на импульсном токе было отмечено, что электролит железнения дольше сохраняет прозрачность и первоначальную светло-зеленую окраску. Эти качественные признаки указывают на то, что в импульсе скорость накопления ионов железа (III) ниже, чем на постоянном токе. Для подтверждения этого была определена скорость накопления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в зависимости от количества пропущенного электричества и режима электролиза. Полученные данные свидетельствуют о том, что в импульсном режиме электролиза скорость накопления ионов железа (III) ниже, что может быть обусловлено протеканием реакции

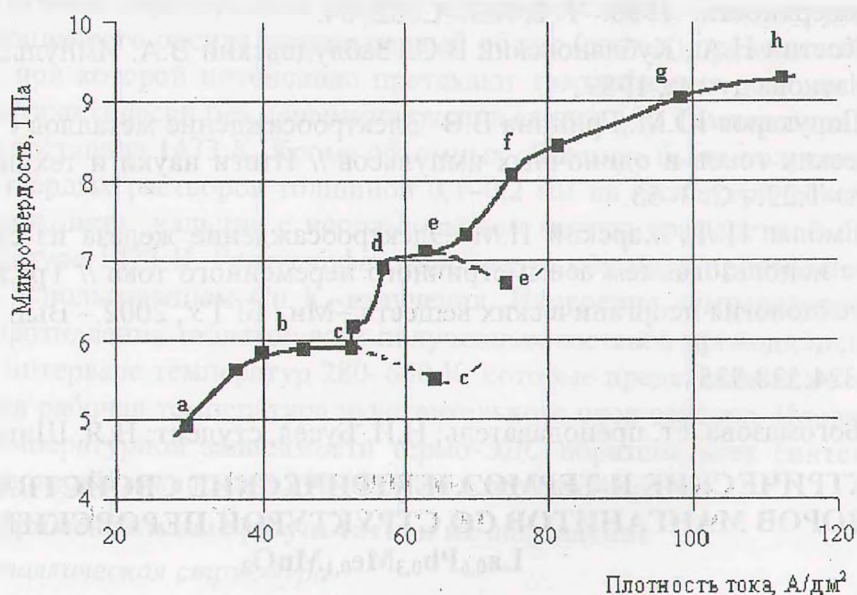
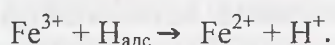


Рис. 3. Изменение микротвердости железных покрытий в зависимости от плотности тока и кислотности раствора

Рассеивающая способность электролита при электролизе импульсным током должна зависеть от характера поляризации в данном процессе. Ожидать ухудшения распределения металла по поверхности можно в том случае, если средняя плотность

тока равна плотности предельного тока. При используемых нами режимах электролиза расчет  $i_{cp}$  дает следующие результаты:

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
$i_{cp}$ , А/дм <sup>2</sup>	27,3	36,4	45,5	54,6	63,6	72,7	81,8	90,9	100	109,1

Ожидать значительного вклада концентрационной поляризации в таких условиях маловероятно. Следовательно, единственным осложняющим фактором при покрытии сложнопрофилированных деталей может являться изменение поляризуемости катода в зависимости от длительности импульса и связанное с этим локальное распределение концентраций ионов у поверхности электрода. Вероятно, что в этом случае необходимо добиваться равномерного распределения по металлу и по току также и за счет изменения геометрии электрохимической системы.

Анализируя результаты, можно сделать вывод, что получение качественных прочносцепленных железных покрытий высокой твердости (около 9 ГПа) возможно в импульсном режиме электролиза с плотностью тока 100–120 А/дм<sup>2</sup> при определенном соотношении времени импульса ко времени паузы в интервале рН от 1,1 до 1,3.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями. – Кишинев: Штиинца, 1976.
2. Мичукова Н.Ю., Бомешко Е.В. Оценка промышленного использования электролитического восстановления и упрочнения деталей машин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, №3. – С. 52–54.
3. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев.: Наукова думка, 1989.
4. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов // Итоги науки и техники. – Электрохимия. – 1985. – Т.22. – С. 3–53.
5. Смоляг Н.Л., Жарский И.М. Электроосаждение железа из сульфатных электролитов с использованием асимметричного переменного тока // Труды БГТУ. Сер. 3. Химия и технология неорганических веществ. – Мн.: БГТУ, 2002. – Вып.10. – С.134–139.

УДК 546.824:538.935

Н.В. Богомазова, ст. преподаватель; Н.И. Бусел, студент; Н.Я. Шишкин, доцент

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА СОСТАВА $La_{0,6}Pb_{0,3}Me_{0,1}MnO_3$

In order to study the influence of small amounts of alkaline earth cation on properties of this solid solution, the samples of the common  $La_{0,6}Pb_{0,3}Me_{0,1}MnO_3$  formula were obtained, where Me-Ca, Sr, Ba, Pb. Crystalline structure and transport properties of volumetric samples and thick films as a function of compound been studied. Possible transposition mechanisms in a semiconducting phase are discussed.

Повышенный интерес к манганитам лантана возник после открытия явления колоссального магнитосопротивления в манганите лантана, допированном кальцием. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический мате-