

## УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ (ОБЗОР)

*Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Гальванические покрытия различного назначения широко применяются в промышленности. Необходимая производительность процесса и свойства покрытий в основном достигаются выбором электрических условий осаждения и состава электролита, то есть в конечном итоге выбором системы источник питания – ванна. Поэтому при изучении электрохимического процесса необходимо принимать во внимание как явления, протекающие в электролизере, так и их влияние на характер тока в питающей ванну электрической цепи.

Современная теория объясняет механизм осаждения на основе представлений о дискретности зарядов в двойном слое и положений квантовой электрохимической кинетики [1]. Было показано, что вероятность перехода и скорость электрохимического процесса зависят от состояния реагентов и их внутримолекулярной ядерной конфигурации, изменения поляризации растворителя вблизи реагентов и влияния последних на структуру растворителя вблизи них; сближения реагентов друг с другом и выхода продуктов из зоны реакции; изменения конфигурации ионной атмосферы вокруг реагирующих частиц, а также от влияния свойств электрода и электрического поля.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что во время электрохимического осаждения имеют место нестационарные явления в прикатодном слое, которые приводят к образованию пульсации тока величиной до 10% от основного [2–6]. Кроме того, напряженность и частота электрического поля могут влиять на электропроводность электролита, изменяя его структуру и силу связи иона с ионной атмосферой [7].

В.А.Тягаем установлено, что в электрической цепи источник питания – ванна возникают флуктуации тока (потенциала). Они могут быть разделены на микрофлуктуации, энергия которых близка к энергии теплового движения и макрофлуктуации, обладающие большей энергией [8].

Микрофлуктуации, вызванные тепловым движением реагентов в электрохимических системах, подчиняются некоторым общим термодинамическим и статистическим закономерностям, а динамика флуктуаций этого типа описана линейными фенологическими уравнениями. На основе теоретических и экспериментальных исследований В.А. Тягай показал, что источником этих шумов могут быть замедленный разряд, флуктуации реагентов в прикатодном пространстве, скорость химической реакции, фотовозбуждение, интенсивное выделение газов (водорода, кислорода) на электродах, неоднородность поверхности электродов, сопротивление проводов и др. Поэтому по характеру изменения переменных составляющих в цепи можно судить о кинетике электрохимического процесса [8].

Макрофлуктуации относятся к неустойчивым состояниям электрохимических систем и их теоретическое описание затруднено из-за нелинейного характера взаимодействия элементарных флуктуаций, а причина их появления малоизучена [8].

Наличие нескольких генераторов переменных составляющих (шумов) предполагает возможность применения дополнительных устройств в электрической цепи для оказания воздействия на динамическое состояние системы источник питания – ванна.

О возможности такого воздействия на процесс осаждения свидетельствуют исследования, выполненные под руководством Ю.М. Полукарова [9]. Последовательное включение в цепи электролиза подобранной индуктивности, рассчитанной из условия резонанса для данного значения дифференциальной емкости и частоты наложенного переменного тока, способствовало получению осадков с более однородной и мелкокристаллической структурой. Аналогичный эффект имел место и при отсутствии индуктивности, если повышалась частота наложения переменного тока.

В подобных электрических цепях (сварочных, при зарядке аккумуляторов и др.) применяются

схемы, содержащие индуктивно-емкостные преобразователи с целью стабилизации электрического тока [10–12].

Для изучения возможности управления электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами была разработана специальная установка [13, 14], в которой сглаживание выпрямленного тока осуществлялось подключением параллельно и последовательно к ванне двух групп аккумуляторов, а также специального „резонансного” объекта. Конструкция „резонансного” объекта предусматривала возможность изменения значений индуктивности и емкости в широких пределах [14].

Исследования показали, что, сохраняя постоянными условия электролиза, изменением параметров „резонансного” объекта ( $L$ ,  $C$ ) можно оказывать существенное влияние на структуру и физико-механические свойства покрытий [15, 16].

При оптимальных условиях осаждения ( $L_{он}$ ,  $C_{он}$ ) железоникелевые покрытия ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  – 550 г/л,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 50 г/л,  $i_k$  – 50 А/дм<sup>2</sup>,  $t$  – 40<sup>0</sup>С) обладали структурой, ранее не установленной [18]: на поперечном шлифе выявлена «блочная» структура с идентичными размерами «блоков» округленной формы и равномерным их распределением по толщине (рис. 1,а). Формирование такой структуры возможно только при отсутствии каких-либо ограничений в процессе электролиза. В случае отключения «резонансного» объекта были получены осадки, обладающие «колончатой» структурой с периодическим изменением направлений роста «колон», что приводит к образованию полос при их полировании. Искривление «колон», видимо, возникло из-за блокирования их роста в первоначальном направлении (рис. 1,б).

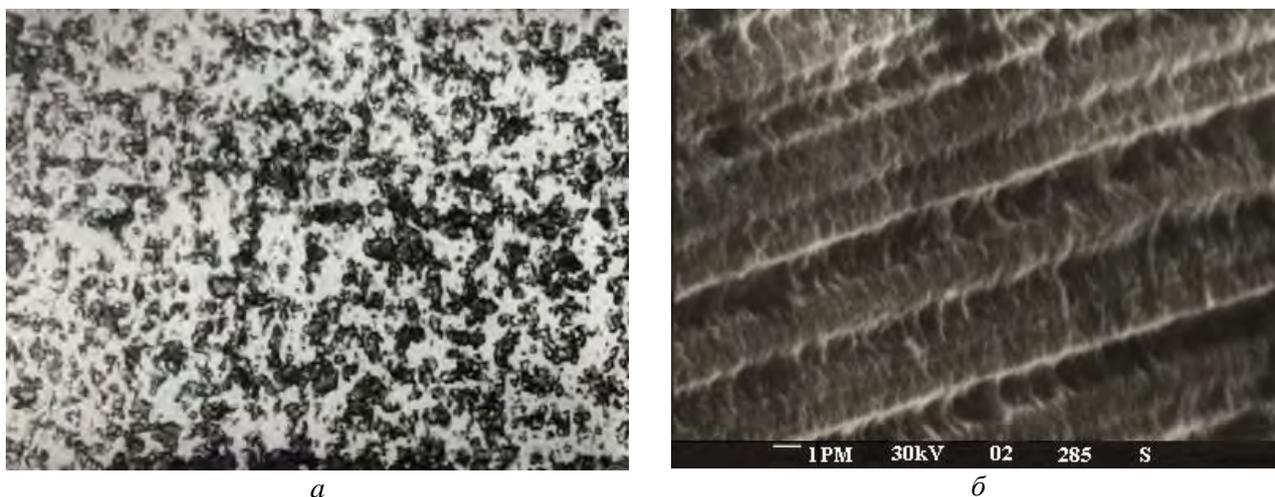


Рис. 1. Структура железоникелевых покрытий [17]; а – при осаждении с подключением устройства ( $\times 1200$ ); б – без подключения ( $\times 20000$ )

Благодаря более совершенной структуре, у железоникелевых покрытий возросли такие показатели, как, например, микротвердость  $H_n$  и твердость  $H_v$ , измеренная с учетом глубины погружения индентора [19], что способствовало повышению их износостойкости в 1,5 раза. Аналогичное влияние параметры „резонансного” объекта ( $L$ ,  $C$ ) оказали и на свойства электролитического железа.

Из-за сложности технологического процесса изготовления «резонансного» объекта, больших размеров установки и неудобства в ее обслуживании было предложено устройство, которое может быть встроенным или подключенным к серийно выпускаемым выпрямителям [20]. Индуктивно-емкостный контур состоит из электромагнитных дросселей, параллельно которым подключен блок полярных электролитических конденсаторов. Электромагнитные дроссели выполнены в виде отдельных катушек с наружным магнитоподводом, электрически соединенных между собой параллельно, либо последовательно, либо смешанно. Блок полярных конденсаторов выполнен из ячеек, соединенных параллельно.

Свойства рассмотренных покрытий (железоникелевых, железных) с применением данного индуктивно-емкостного устройства не отличались от предыдущих.

Влияние параметров контура ( $L$ ,  $C$ ) на кинетику электрохимического процесса и физико-механические свойства покрытий оценивалось при осаждении хрома из универсального электролита [21–24].

В этих исследованиях было установлено, что, изменяя значения  $L$ ,  $C$ , можно сдвигать поляризационные кривые как в более положительную область, так и в более отрицательную [23].

Измерение значений переменных составляющих для тех же параметров контура ( $L$ ,  $C$ ) при помощи анализатора СК4-56 показало, что при сдвиге поляризационной кривой в положительную область они увеличиваются, как и диапазон частот в спектре. Эти данные коррелируют и с выходом по току, который может изменяться в пределах 10–20% при одинаковых условиях электролиза.

Так, при нанесении покрытий без подключения контура скорость осаждения составляла 30–32 мкм/ч и переменные составляющие наблюдались до 2700 Гц. При сдвиге поляризационной кривой в более отрицательную область скорость осаждения уменьшалась до 25 мкм/ч, а переменные составляющие были замечены до 1300 Гц. В случае сдвига поляризационной кривой в более положительную область скорость осаждения увеличивалась до 46–52 мкм/ч и частота переменных составляющих достигала до 5000 Гц и более, а их величина (ток, напряжение) возрастала в два и более раза по сравнению со значениями измеренных для случая осаждения без контура.

Увеличение амплитуды переменных составляющих и диапазона частот свидетельствует о более благоприятных условиях осаждения хрома для установленных параметров контура ( $L_{on}$ ,  $C_{on}$ ) [8]. При этих условиях электролиза производительность процесса возрастала в 1,5 раза и покрытия обладали более равномерной толщиной. Такое же влияние параметров  $L$ ,  $C$  на выход по току и диапазон изменения частот переменных составляющих при осаждении хрома зарегистрировано и в случае использования в качестве источника питания аккумуляторов [24]. Однако в этих опытах величина шумов уменьшалась значительно.

Исследования физико-механических свойств также свидетельствуют о существенном влиянии параметров контура на процесс хромирования [24]. В отличие от осаждения при традиционных условиях электролиза блестящие хромовые покрытия были получены при изменении плотности тока от 55 до 120 А/дм<sup>2</sup>. Структура покрытий, как и в случае осаждения железоникелевых покрытий, была более совершенной (рис. 2). В лабораторных и производственных испытаниях установлено, что наибольшей износостойкостью обладали покрытия, полученные при 85–100 А/дм<sup>2</sup>, а при этих условиях осаждения производительность процесса хромирования возрастала в два раза [24].



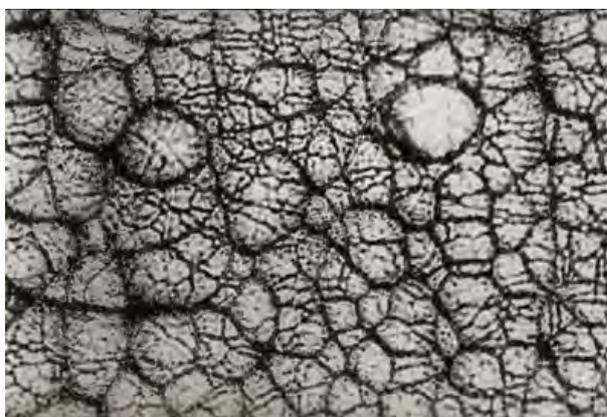
*a*



*б*



*в*



*z*

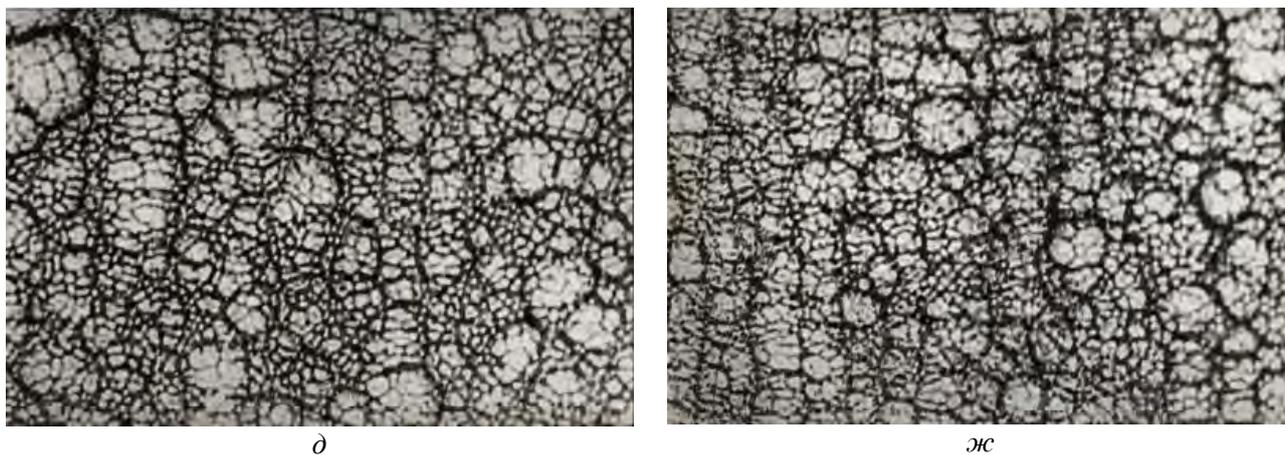


Рис. 2. Структура (а, б, в) и морфология (г, д, жс) хромовых покрытий [24]: а – (х500), г – (х400) – при осаждении без подключения устройства; б – (х500), д – (х400) – с подключением устройства при  $D_k = 55 \text{ A/дм}^2$ ; в – (х500), жс – (х400) – с подключением устройства при  $D_k = 85 \text{ A/дм}^2$

В процессе осаждения покрытий с подключением индуктивно-емкостного устройства происходит определенное воздействие и на раствор в ванне, так как выход по току при осаждении хрома в течение одного часа после отключения контура был более высоким по сравнению с его значениями при традиционных условиях осаждения.

Положительное влияние оказали рассматриваемые устройства и при анодной подготовке поверхности образцов перед осаждением покрытий: они обеспечивали равномерное травление сложных поверхностей (при  $C_{\text{он}}$ ,  $L_{\text{он}}$ ), необходимое для надежного сцепления покрытия с основой, что обеспечило их успешное применение в автоматической линии для восстановления железоникелевыми покрытиями гильз двигателя автомобилей КАМАЗ производительностью 30 тыс. шт. в год [17, 25].

Вышеизложенное свидетельствует о том, что подключение индуктивно-емкостного устройства оказывает существенное влияние на динамическое состояние системы источник питания – ванна. Изменяя его параметры, можно оказывать значительное воздействие на механизм осаждения покрытий.

При оптимальных значениях  $L$ ,  $C$  контура улучшаются физико-механические свойства осадков и повышается производительность технологического процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А.Б., Андреев В.Н., Богуславский и др. Двойной слой и электродная кинетика. М., 1981.
2. Budevski E.B. Some Fundamental Aspects of Electrocrystalization // Progress in surface and membrane science. 1976. V. 11. P. 71–116.
3. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск, 1991.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1964.
5. Гнусин И.П., Коварский Н.Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. Новосибирск, 1970.
6. Коварский Н.Я., Гнусин И.П. Поляризуемость и шероховатость осадков меди из серноокислых растворов // ЖПХ. 1966. Т. 39. Вып. 13. С. 2630–2632.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1969.
8. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 1. С. 3–24.
9. Антонян С.Б. Влияние совместного действия переменного и постоянного токов на морфологию, субструктуру и физико-механические свойства никеля и меди: Автореф. дис. канд. техн. наук. Вильнюс, 1979.
10. Эсибян Э.М., Волков И.В. Устройство для питания сварочной дуги стабилизированным током с применением индуктивно-емкостного резонансного контура // Автомат. сварка, 1962. № 3. С. 25–27.
11. Пинтегов И.В. Основы теории и расчета зарядных цепей емкостных накопителей энергии: Автореф. дис. докт. техн. наук. Киев, 1974.

12. Волков И.В., Губаревич В.Н., Исаков В.Н., Кабан В.П. Принципы построения и оптимизации схем индуктивно-емкостных преобразователей. Киев, 1981.
13. А.с. 819232 (СССР). Устройство для питания гальванических ванн / Антосяк В.Г., Гологан В.Ф., Маковейчук Г.Е., Свирчевский А.Н., Стойчев П.Н. Оpubл. в Б.И., 1981, № 13.
14. А.с. 275264 (СССР). Объемный резонатор / Свирчевский А.М., Маковейчук Г.Е., Коростелев А.П. Оpubл. в Б.И., 1971, № 22.
15. Стойчев П.Н. Восстановление автотракторных деталей гальваническими покрытиями с использованием резонансных явлений: Автореф. дис. канд. техн. наук. Кишинев, 1989.
16. Гологан В.Ф., Жавгуряну В.Н., Стойчев П.Н. Влияние условий электролиза на физико-механические свойства износостойких покрытий / Восстановление деталей машин электрохимическим способом. Кишинев, 1988.
17. Гологан В.Ф. Технологическое обеспечение оптимальных эксплуатационных характеристик восстановленных автотракторных деталей электролитическим железом: Автореф. дис. докт. техн. наук. Кишинев, 1990.
18. Поветкин В.В., Кавенский И.М. Структура электролитических покрытий. М., 1989.
19. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.Н. Повышение долговечности деталей машин металлическими покрытиями. Кишинев, 1979.
20. А.с. 1621559 (СССР). Устройство для электрохимических процессов / Гологан В.Ф., Унгурияну В.М., 1990.
21. Gologan V., Ungureanu V., Bobanova J. Conceptiile teoretice de utilizare a fenomenilor de rezonanța în procesele electrochimice. Conferința tehnico-științifică jubiliară (UTM 1964-1994). Chișinău, 1994. P. 51–52.
22. Гологан В.Ф., Иваику С.Х. Влияние резонансных условий на процесс осаждения хрома. Simpozionul de comunicari științifice cu participarea internaționala în domeniul reparațiilor de mașini. Univ. Agrara de Stat din Moldova. Chișinău, 1996. P.60.
23. Ivașcu C. Particularitățile cinetice a procesului de cromare cu utilizarea obiectului de rezonanță. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chișinău, 1999. P. 302–304.
24. Ivașcu C. Contribuția obiectului de rezonanță asupra variației unor parametri fizico-mecanice al depunerilor de crom. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chișinău, 1999. P.305–307.
25. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Гораиш И.К., Мордарь В.А., Унгурияну В.М. Восстановление гильз цилиндров двигателей / Восстановление и упрочнение деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев, 1995. С. 72–80.

*Поступила 14.07.05*

### **Summary**

In paper the experimental dates received at various parameters of the inductance-capacitor device, showing an opportunity conduction of electrochemical process are resulted. Varying inductance  $L$  and capacity  $C$ , under other identical conditions of electrolysis, it is possible to change kinetics electrochemical process and physicomechanical properties of coating.

---