

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, bortzoi_tudor@yahoo.com*

Оценка остаточных напряжений (ОН) в электролитическом железе имеет большое практическое значение, так как на основе данных об ОН можно судить о склонности покрытий к растрескиванию и шелушению, снижению усталостной прочности и некоторых других свойствах. Например, железные осадки, полученные из хлористых электролитов, характеризуются напряженной структурой ОН, которые достигают очень больших значений и существенно могут повлиять на поведение металла при последующих операциях обработки, а также при эксплуатации [1].

Очевидно, что оценка ОН гальванических осадков позволяет осуществлять надежный контроль процесса формирования осадков с заданными свойствами, а при восстановлении или упрочнении трущихся поверхностей деталей машин и орудий производства – создавать в осадках наперед заданные свойства, благоприятно способствующие повышению их надежности и долговечности.

На практике для измерения ОН электрохимического осадка наиболее часто применяют методы деформации гибкого катода [2, 3 и др.]. Данные методы получили наибольшее распространение из-за простоты расчетных зависимостей и проведения самих опытов. Некоторые из них позволяют определить ОН в гальванических осадках при послойном их наращивании на катоде, измерить абсолютные величины ОН, характер их распределения, а также изучать в них релаксационные явления. Кроме этого, результаты исследования методами гибкого катода не связаны с получением дополнительных внутренних напряжений от механического или другого вида обработки, почти не поддающихся учету, и могут значительно исказить действительные значения, определяемые ОН.

Для осадков железа, полученных в водных хлористых электролитах, в литературе отмечается, что в начальных слоях покрытий (~2–5 мкм) наблюдается непрерывный рост ОН, и они не растрескиваются. С ростом толщины осадка влияние растрескивания на измеряемые значения ОН постепенно усиливается, а затем становится решающим. Кроме того, наличие у ОН одного максимума объясняется также «пристенным эффектом» [1].

Таким образом, оценка методом гибкого катода абсолютных значений ОН осуществима в неискаженном виде лишь для тонких покрытий (~ 5–10 мкм). Однако для более толстых осадков оценка ОН искажена из-за изменяющихся в процессе электролиза жесткости катода и характеристик формирования осадка [1–3 и др.].

В связи с вышесказанным затруднительно отдать предпочтение какому-либо режиму формирования железного осадка по результатам исследования ОН в зависимости от условий электролиза. Этот вывод подтверждается, по крайней мере, работой [4], где при описании ОН в железных осадках не были даны предпочтения какому-либо режиму электролиза.

По-видимому, для более объективного выбора функциональных режимов электролиза необходимо дополнительно произвести количественную оценку релаксационных процессов ОН осадков. В связи с этим основная цель работы состояла в поиске методов оценки релаксационных процессов ОН в электрохимических осадках.

Отметим, что описанные в литературе результаты исследования закономерностей релаксационных процессов ОН в электрохимических осадках скудны и поверхностны, а методов их оценки не обнаружено.

На основании сказанного предпринята попытка разработки методики исследования релаксационных процессов ОН, которая основана на способе измерения стрелы прогиба катода и методе обработки совокупности их измерений [5].

Согласно предложенному способу, измерение стрелы прогиба осуществляют для не менее

четырёх равных периодов непрерывного осаждения осадка, которые в сумме могут формировать равномерный ряд. Метод оценки релаксационных процессов ОН основан на анализе совокупности ряда значений стрелы прогиба, представленных в виде относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j от среднего отклонения совокупности измерений стрелы прогиба [5, 6].

Таким образом, для совокупности X измерений стрелы прогиба относительные отклонения рядом стоящих единиц δ_j определяются выражением

$$\delta_j = \frac{(h_j - \bar{h})}{\varepsilon_x},$$

где $h_j = x_i - x_{i+1}$ – разница между отклонениями единиц измерения x_i от рядом стоящей (смежной) x_{i+1} в совокупности X , состоящей из n единиц измерений; $\bar{h} = \frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]}{m} = \frac{\sum_{j=1}^m h_j}{m}$ – средняя

величина для $m = n - 1$ отклонений рядом стоящих единиц в совокупности X ;

$\varepsilon_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]^2}{m}}$ – среднее квадратичное отклонение рядом стоящих (смежных) единиц в совокупности X , составленной из $m = n - 1$ рядом стоящих (смежных) отклонений.

Отметим, что относительные отклонения рядом стоящих единиц δ_j являются универсальными единицами оценки и сравнения различных совокупностей измерений, сформированных при одинаковых начальных условиях. С их помощью можно сравнивать степень изменения значений единиц разных совокупностей одного параметра (например, стрелы прогиба) или совокупностей различных параметров (внутреннего напряжения, микротвердости, шероховатости, стрелы прогиба и т.д.) [6].

В качестве примера применения вышепредставленной методики приводим результаты исследования ОН и их релаксационных процессов для железных осадков, полученных в среднеконцентрированных водных растворах хлористого и кремнефтористо-хлористого (смешанного) электролитов железнения [4]. Оценку осуществляли на пластинках из отожженной малоуглеродистой стали Ст.3 толщиной 0,3 мм, длиной 100 мм и шириной 10 мм. Для расчетов значение модуля нормальной упругости принято $E = 2 \cdot 10^5$ МПа.

Результаты исследований показали (см. рис. 1), что у осадков, полученных в хлористом электролите, ОН по толщине значительно выше, чем у осадков, полученных в смешанном электролите.

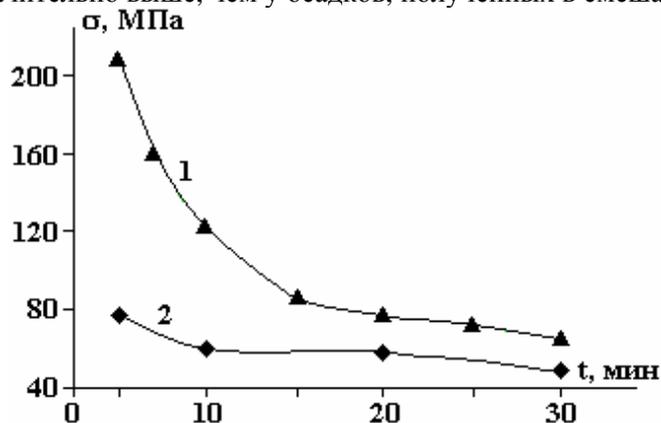


Рис. 1. Зависимости ОН (σ) от времени для железных осадков, полученных в хлористом (кривая 1) и в смешанном (кривая 2) электролитах при следующих условиях электролиза: $i_k = 30$ А/дм², $T = 60^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 0,8 - 1,0$

В связи с полученными данными дополнительно изучена микроструктура трещиноватости этих осадков при одинаковом режиме их формирования. В результате установлено, что осадки, полученные в хлористом электролите (рис. 2,а), имеют почти в два раза больше трещин, чем осадки, полученные в смешанном электролите (рис. 2,б).

При рассмотрении характера изменения относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j для стрелы прогиба (рис. 3, кривая 1) и для ОН (кривая 2) выявлено, что для стрелы прогиба (кривая 1) значение и направление δ_j меняются попеременно, то есть осциллирует. Однако законо-

мерности изменения относительных отклонений δ_j ОН (кривая 2) аналогичны закономерностям изменения значений самих ОН (см. рис. 1, кривая 1).

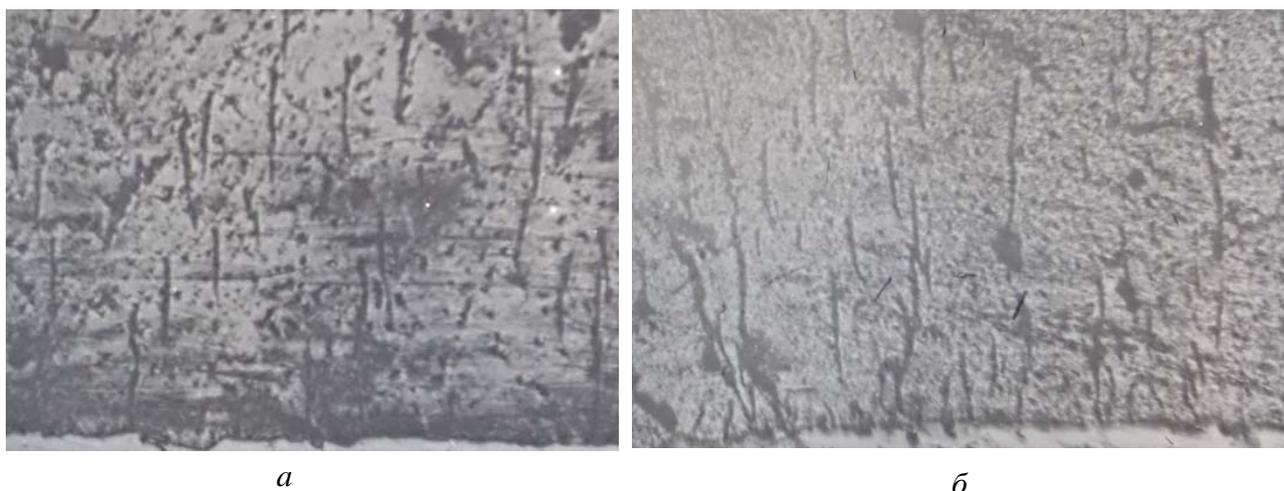


Рис. 2. Микрофотографии осадков электрохимического железа, сформированных в: хлористом (а) и кремнефтористо-хлористом (б) электролитах при режиме электролиза: $i_k=30 \text{ A/дм}^2$, $T=60^\circ\text{C}$ и $pH = 1,0$

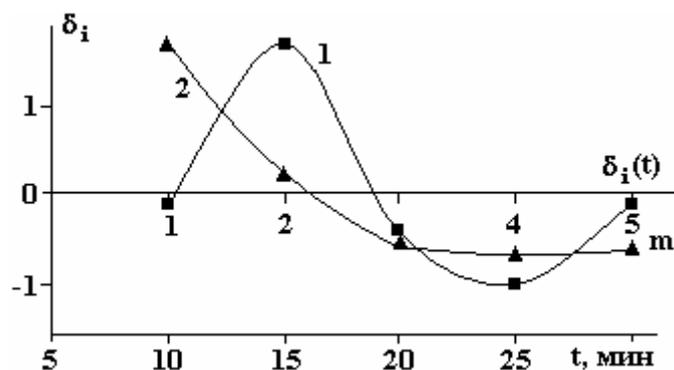


Рис. 3. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j измерений стрелы прогиба катода (1) и расчетных ОН (2) от интервала времени t осаждения осадка в хлористом электролите железнения

Отметим, что в данном случае для равных периодов измерения стрелы прогиба относительные отклонения времени измерения $\delta_j(t)$ совпадают с нулевой отметкой.

Таким образом, кажется очевидным, что релаксационные процессы ОН в осадках железа, полученных в хлористом электролите железнения, носят осцилляционный характер.

Обратим внимание на то, что при исследовании релаксационных процессов ОН для неравномерного ряда периода измерения стрелы прогиба необходимо учитывать и процессы изменения значений для самого ряда времени измерений.

Например, изучены релаксационные процессы ОН в железных осадках, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при неравномерном ряде периода измерения стрелы прогиба (рис. 4–6). Причем относительные отклонения для времени измерения стрелы прогиба имели осцилляционный характер (кривая $\delta_j(t)$).

Из полученных результатов следует, что релаксационные процессы ОН в осадках железа с повышением плотности катодного тока характеризуются возрастанием периода и амплитуды осцилляций ОН (рис. 4). Кроме этого, последние не совпадают в основном по значению и направлению с периодом и амплитудой (времени измерения (кривая $\delta_j(t)$)).

По-видимому, из рассмотренных режимов электролиза наиболее благоприятным является режим осаждения железных осадков $T=60^\circ\text{C}$, $pH=0,8$ и $i_k=20 \text{ A/дм}^2$ (рис. 4, кривая 1), так как амплиту-

да и период осцилляции ОН характеризуются наиболее близкими по значениям к закономерностям изменения $\delta_j(t)$.

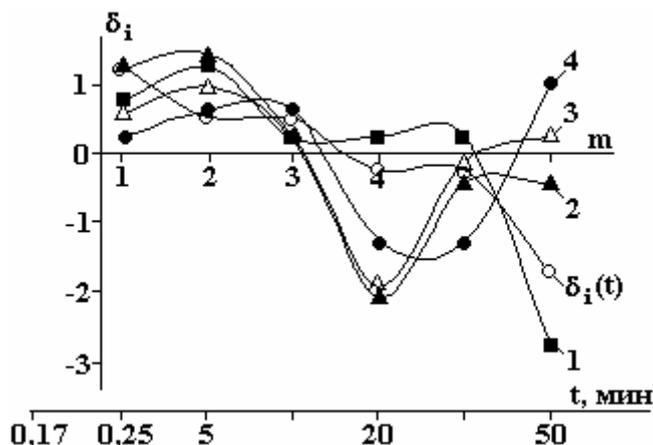


Рис. 4. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j длительности осаждения $\delta_j(t)$ и значений стрелы прогиба катода δ_j (1 – 4) от интервала времени t осаждения осадков, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при режиме электролиза: $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=0,8$ и тока электроосаждения $i_k, \text{A}/\text{дм}^2$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50

Исследование влияния температуры электролита на релаксационные процессы ОН показало, что для $T=80^\circ\text{C}$ и режима электролиза $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$ и $\text{pH}=0,8$ в начальных слоях осадков они характеризуются совпадением периодам и амплитуды осцилляции ОН с соответствующими величинами периода времени измерения $\delta_j(t)$ (рис. 5, кривая 3). Однако в дальнейшем в осаждаемых слоях осадка отличие между амплитудами существенно возрастает. При снижении температуры электролита до 50°C в последующих слоях осадка происходит увеличение периода осцилляции ОН, что приводит к снижению его амплитуды (кривая 1).

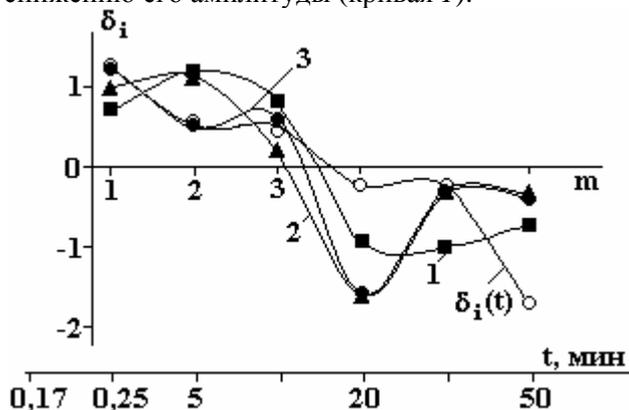


Рис. 5. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j длительности осаждения $\delta_j(t)$ и значений стрелы прогиба катода δ_j (1 – 3) от интервала времени t осаждения осадков, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при режиме электролиза: $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$ и $\text{pH}=0,8$ и $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 50, 2 – 60, 3 – 80

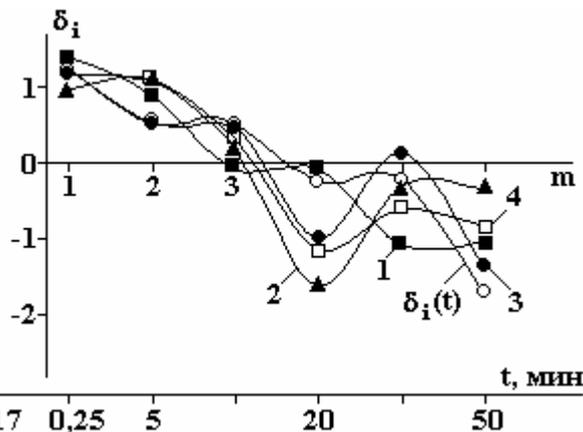


Рис. 6. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j длительности осаждения $\delta_j(t)$ и значений стрелы прогиба катода δ_j (1 – 4) от интервала времени t осаждения осадков, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при режиме электролиза: $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$, $T=60^\circ\text{C}$ и pH -электролита: 1 – 0,40; 2 – 0,80; 3 – 1,20; 4 – 1,60

Из рассматриваемых условий электролиза наиболее благоприятный режим осаждения железных осадков состоит в использовании повышенной температуры электролита для начальных слоев осадка и понижения для осаждения последующих слоев.

Исследование влияния pH электролита на релаксационные процессы ОН выявило, что для $\text{pH}=1,2$ и режима электролиза $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$ и $T=60^\circ\text{C}$ в начальных слоях осадка они характеризуются

совпадением периода и амплитуды осцилляции ОН с соответствующими величинами периода измерения $\delta_j(t)$ (рис. 6, кривая 3). В последующих слоях осадка отличие между этими амплитудами существенно возрастает. Релаксационные процессы ОН для рН=0,4 (кривая 1) характеризуются наименьшими амплитудами в последующих слоях железного осадка.

По-видимому, из рассматриваемых условий электролиза наиболее благоприятный режим осаждения железных осадков будет характеризоваться для начальных слоев режимом рН≈1,2, а для дальнейших слоев – пониженным рН электролита.

Очевидно, что способом неравномерного периода измерения стрелы прогиба можно оценивать и сравнивать релаксационные процессы ОН гальванических осадков лишь для выбранного ряда времени измерений.

Выводы

Предложена методика исследования релаксационных процессов остаточных напряжений, основанная на способе измерения стрелы прогиба гибкого катода и на методе обработки совокупности его измерений путем оценки данной совокупности в виде относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j .

Использование разработанной методики позволило установить, что релаксационные процессы остаточных напряжений в электрохимических осадках, полученных в среднеконцентрированных водных растворах хлористого и кремнефтористо-хлористого электролитов железнения, имеют осцилляционный характер.

На основе анализа результатов исследования релаксационных процессов для остаточных напряжений осадков выбраны благоприятные режимы электролиза из кремнефтористо-хлористого электролита железнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.
2. Библиотека гальванотехника /Под ред. П.М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, 1983–1985, Вып. 1–11.
3. Дехтярь Л.И. Определение остаточных напряжений в покрытиях и биметаллах. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1968. 176 с.
4. Андреева Л.Н., Гурьянов Г.В., Борцой Ф.В. Влияние аниона кремнефторида на физико-механические свойства железных покрытий // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия физико-технических и математических наук. 1986. № 1. С. 62–64.
5. Bortsoi. T. Research of process of formation of electrochemical materials at the macrolevel using complex correlative parameters. 4th International conference on materials science and condensed matter physics. September 23-26, 2008, Chisinau, Moldova. Abstracts. P. 102.
6. Борцой Т.В. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 24–36.

Поступила 14.01.09

После переработки 24.02.09

Summary

The paper is devoted to the estimation procedure of the remaining tension relaxation processes based on the method of equal time measurement of an arrow of the flexible cathode deflection and processing method of a set of its measurements by means of estimation of the given set in the form of relative deviations of the neighboring units. The developed methods allowed to determine that the relaxation process of the remaining tension in electrochemical deposits obtained in the mean-concentrated water solutions of chloride and fluorosilicate-chloride iron-plating electrolytes are of an oscillation character. On the basis of the research results analysis of the relaxation progresses for the deposits remaining tension there were chosen favorable modes of electrolysis from the fluorosilicate-chloride iron-plating electrolytes.