

С.Б. АНТОНЯН

**ВЛИЯНИЕ АМПЛИТУДЫ И ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА
ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Изучено влияние совместного действия синусоидального переменного и постоянного токов в большом диапазоне частот и амплитуд на поляризационную кривую и морфологию растущих кристаллов процесса электровосстановления меди из сернокислого раствора.

Ключевые слова: совместное действие постоянного и переменного токов, поляризационная кривая, морфология кристаллов, влияние амплитуды и частоты тока на морфологию.

Введение. Возможность быстрого и контролируемого изменения пересыщения в условиях электрокристаллизации позволяет изучать влияние нестационарных режимов пересыщения на габитус растущих кристаллов. В этом отношении электрокристаллизация является единственным процессом, в котором пересыщение может периодически изменяться в широком интервале частот, так как при росте кристаллов из пара, раствора или расплава быстрое, периодическое изменение величины пересыщения не может быть осуществлено.

Влияние совместного действия постоянного и переменного токов на строение электролитических осадков меди изучалось во многих работах [1-8], в которых было показано, что наиболее сильное влияние переменного тока на свойства гальванических осадков наблюдалось при низких частотах и амплитудных значениях переменного тока, превышающих величину постоянного тока. В этих условиях на катоде наблюдался рост рыхлых губчатых осадков. При повышении частоты свыше $500-10^3$ Гц влияние переменного тока исчезало. В [1,2,9,10] подтверждена зависимость влияния переменного тока от его частоты и соотношения амплитуд переменного и постоянного токов при изучении морфологии, субструктуры, ориентации кристаллов, пористости осадков и их механических свойств. В большинстве указанных работ, однако, не учитывалась доля переменного тока, идущая на перезарядку двойного электрического слоя, которая заметно увеличивается с ростом частоты. В результате этого при одинаковых значениях амплитуды переменного тока с ростом частоты пересыщение резко уменьшалось, и условия формирования кристаллов на катоде оказывались различными.

Экспериментальная часть. Контроль потенциала осуществлялся с помощью осциллографа С1-48Б, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Приведенные в статье значения потенциалов пересчитаны на водородную шкалу. Синусоидальный переменный ток задавался генераторами ГЗ-4А и НГПК-3М с усилителем ПЭБ-10-1. Источником постоянного тока служил аккумулятор. Величина постоянного тока составляла $10^2 \text{ А}\cdot\text{м}^2$. Частота переменного тока изменялась в пределах $5 \dots 5 \cdot 10^3 \text{ Гц}$. При изменении частоты амплитуда переменного тока корректировалась по потенциалу таким образом, чтобы амплитуда изменения перенапряжения оставалась постоянной или чтобы оставалась постоянной “анодная составляющая” изменения потенциала. Соотношение величин переменного тока к постоянному при этом увеличивалось с ростом частоты. Осадки меди получались при 25°C на медных механически полированных пластинках и имели одинаковую толщину - 20 мкм , которая контролировалась по привесу катода. Строение поверхности осадков изучалось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-U3.

Результаты и обсуждение. Ниже приводятся результаты исследования влияния переменного пересыщения на морфологию растущих кристаллов при электрокристаллизации меди из сернокислого раствора состава $2\text{N CuSO}_4 + 1\text{N H}_2\text{SO}_4$.

На рис. 1 а представлены поляризационная кривая процесса электровосстановления меди (1) и изменение потенциала катода при наложении на постоянный ток переменного при постоянном значении амплитуды изменения значений потенциала катода (2—4). Видно, что, несмотря на наличие значительной анодной составляющей по току (соотношение i_- / i_+ достигало 4 и 15 для кривых 3, 4 соответственно), изменение потенциала катода происходит в области отрицательного равновесного потенциала медного электрода в данном растворе и свидетельствует о невозможности протекания в этих условиях процесса ионизации меди.

В условиях постоянства соотношения $i_- : i_+$ с повышением частоты происходит сужение области изменения потенциалов катода, свидетельствующее об уменьшении фарадеевской и увеличении емкостной составляющих тока. Таким образом, неучет расхода тока на перезарядку емкости электрода не позволяет изучать рост кристаллов в условиях сравнимых значений пересыщений.

На рис. 1 б представлены i, φ - кривые при наложении переменного тока на постоянный в условиях, когда анодная составляющая потенциала

равна 50 мВ. Увеличивающийся с ростом частоты вклад емкостной составляющей тока приводит к значительному росту амплитуды наложенного переменного тока.

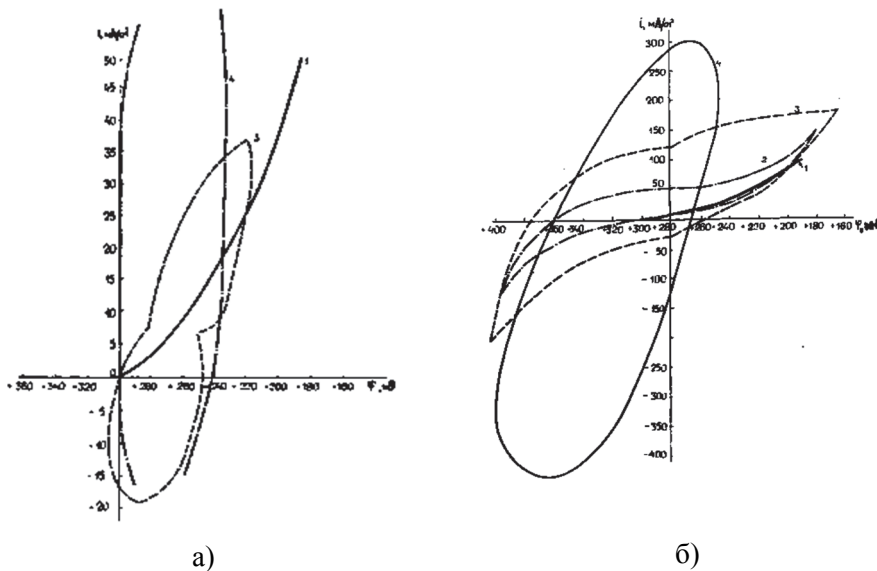


Рис. 1. Поляризационная кривая (1, 1') и изменение потенциала катода при наложении на постоянный ток ($10^2 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$) переменного: а — при постоянном значении амплитуды изменения потенциала, б — при постоянном значении анодной составляющей потенциала (50 мВ). Частоты (Гц): 2. 2' — 50; 3. 3' — 500; 4. 4' — 5000

Из рис. 2 а видно, что при частоте 5 Гц наблюдается укрупнение кристаллов, которые представляют собой остроконечные пирамиды с плоскостью симметрии 2-го порядка, являющейся плоскостью двойникования. В некоторых случаях обнаруживались пятиугольные пирамиды, которые можно рассматривать как результат многократного двойникования. При более высоких частотах происходил рост кристаллов, оформленных гранями куба, или рост “игл” (рис. 2 д). В соответствии с характером изменения морфологии осадков изменяются и физико-механические свойства (прочность на разрыв, шероховатость, твердость, совершенство кристаллической решетки) [9].

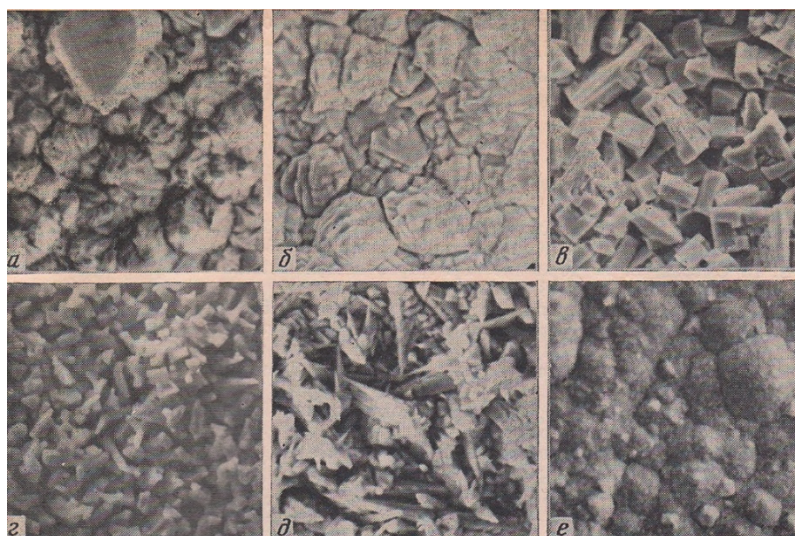


Рис. 2. Строение поверхности осадков меди, полученных при постоянном значении анодной составляющей потенциала (50 мВ). Частоты переменного тока (Гц): а - 0; б - 5; в - 50; г - 500; д - 5000; е - 0. Постоянный ток: а - д - $10^2 \text{ А}\cdot\text{м}^2$, е - $1,6\cdot 10^3 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot 1000$

При наложении переменных токов с амплитудой, при которой не наблюдалось анодной составляющей потенциала ($i_- : i_+ = 1:1$ и $3 : 1$), на катоде росли сплошные осадки, величина кристаллов которых была несколько большей, чем в осадках, полученных с использованием лишь одного постоянного тока [9]. В ранних работах образование рыхлых осадков было объяснено выделением порошкообразной меди в результате образования одновалентной меди в период анодного цикла и протекающей затем реакции



Так как химическая реакция (1) не зависит от потенциала катода, то наибольшее количество порошкообразной меди должно быть при низких частотах. Из рис. 2, б и в видно, что при низких частотах растут крупные, четко оформленные кристаллы. Возможно, что ионы одновалентной меди могут электрохимически восстанавливаться на катоде. В этом случае потеря устойчивости плоского фронта роста осадков и снижение размеров кристаллов с ростом частоты переменного тока могут быть объяснены достижением предельного тока по ионам Cu^+ .

Для частот $20\text{—}10^3 \text{ Гц}$ линейный размер кристаллов изменяется прямо пропорционально корню кубическому из частоты переменного тока (рис. 3).

Установленная зависимость позволяет связать размер кристаллов с количеством электричества, протекающего за период одного импульса. Для частот меньших, чем 20 Гц , эта зависимость нарушается.

Исходя из обнаруженной пропорциональности количества электричества, протекающего за один полупериод, и массы выделившегося металла в одном кристалле (рис. 3), пока можно лишь предположить, что возникновение и рост каждого кристалла происходили за период одного цикла.

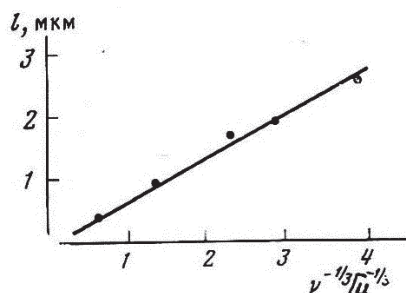


Рис. 3. Зависимость линейных размеров кристаллов от частоты переменного тока

Продолжения линейного роста кристаллов в последующие циклы практически не происходило. Видимо, только в таких условиях могла быть найдена пропорциональность количества выделившегося металла в единичном кристалле, количества электричества в импульсе или линейного размера кристалла корню кубическому из частоты переменного тока.

Выводы. При сохранении постоянной анодной составляющей потенциала с повышением частоты налагаемого переменного тока его действие на структуру осадков меди, полученных из сернокислого электролита, сохраняется до частот 5 кГц . Установлено, что размер кристаллов осадков меди из сернокислого электролита при наложении переменного тока с анодной составляющей по потенциалу линейно изменяется с $1/\sqrt[3]{\nu}$, где ν - частота налагаемого переменного тока. Эта зависимость наблюдалась в интервале частот $20 \dots 5000 \text{ Гц}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Антонян С.Б., Гринина В.В., Семенова З.В.** Физикомеханические свойства и тонкая структура электролитического никеля, полученного в нестационарном режиме // Тезисы докладов VIII Всесоюзной Межвузовской научно-технической конференции по электрохимической технологии. - Казань, 1978.- С.10.
2. **Полукаров Ю.М., Гринина В.В., Антонян С.Б.** Строение и физикомеханические свойства осадков меди, полученных в нестационарном режиме электролиза // Тезисы докладов Всесоюзного семинара. - Тольятти, 1979.- 168.- С. 66-69.

3. **Литвинов Ю.В.** Отрицательный дифференц-эффект при анодном растворении // Нетрадиционные методы обработки: Сборник научных трудов международной конференции. Часть 2. –Воронеж: Вор. гос. унив., 2002. - 180 с
4. Влияние формы тока на морфологию формируемой поверхности / **Ю.В. Литвинов, Ю.Н. Шалимов, И.М. Винокурова и др.** // Современная электротехнология в промышленности центра России: Материалы VI рег. науч.–техн. конф. - Тула: ТулГУ, 2003. - С. 148-152.
5. Особенности процессов газовой выделения электрохимических реакций в условиях импульсного электролиза / **Ю.Н. Шалимов И.Л. Батаронов К.Г. Хрипунов Е.Н. и др.** // Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE). - 2005. - № 8. - С. 16-18.
6. **Левчук О.М.** Электролитическое окисление отходов тугоплавких металлов под действием переменного тока: Автореферат дис. - М., 2011. ГСП-1. Код. 119991.
7. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока / **В.В. Коробочкин** // Изв. Томск. политехн. университета. - 2004.- N4. - С. 100-1049.
8. **Никифоров Е.Ю., Килимник А.Б.** Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока. ISSN 0136-5835 // Вестник ТГТУ. - 2009.- Том 15, N3.- С. 604-614.
9. **Антонян С.Б.** Механические свойства медных покрытий, осавденных в нестационарном режиме электролиза // Вестник ГИУА. Серия “Химические и экологические технологии”.- 2013. - Вып.16, N 1. - С. 41-48.
10. **Антонян С.Б.** Формирование медных покрытий в нестационарном режиме электролиза // Вестник ГИУА: Химические и экологические технологии. – 2012. - Вып.15, N 2. - С. 49-57.

Ա.Բ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ

ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՀՈՍԱՆՔԻ ԱՄՊԼԻՏՈՒԴԻ ԵՎ ՀԱՃԱԽԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆՁԻ ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Ուսումնասիրված է պղնձի ծածկույթների մակերեսի մորֆոլոգիայի փոփոխությունը հաստատուն և տարբեր ամպլիտուդներով ու հաճախականությամբ հոսանքների միաժամանակյա ազդեցության դեպքում: Հաստատված են պղնձի շերտի բյուրեղների աճի և ձևավորման օրինաչափություններ՝ էլեկտրոլիզի փոփոխական ռեժիմի պայմաններում:

Առանցքային բաներ. հաստատուն և փոփոխական հոսանքների համատեղ ազդեցություն, բևեռացման կոր, բյուրեղների մորֆոլոգիա, հոսանքի ամպլիտուդի և հաճախականության ազդեցությունը մորֆոլոգիայի վրա:

S.B. ANTONYAN

**THE INFLUENCE OF ALTERNATING CURRENT AMPLITUDE AND
FREQUENCY ON THE PROCESS OF THE COPPER COVERING
FORMATION**

Changes in the electrolytic copper sediment surface morphology at the joint action of direct and alternating sinusoidal currents with various amplitudes and frequencies are studied. New mechanisms for the crystal growth and formation of copper layers under the conditions of non-stationary electrolysis have been established.

Keywords: joint action of direct and alternating currents, polarization curve, crystal morphology, influence of amplitude and frequency of current on the morphology.

УДК 541.138.3:546.74

С.Б. АНТОНЯН

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Исследовано влияние совместного действия постоянного и переменного синусоидального токов различных амплитуд и частот на механические свойства никелевых покрытий (предел прочности, внутренние напряжения, твердость). Полученные данные сопоставлены с результатами структурных исследований. Установлены закономерности роста кристаллов и формирования слоев никеля в нестационарном режиме электролиза.

Ключевые слова: совместное действие постоянного тока с наложением переменного, морфология поверхности осадков никеля, предел прочности, внутренние напряжения, твердость, шероховатость, дислокация.

Введение. Применение нестационарных условий электролиза позволяет в определенных режимах существенно расширить диапазон физико-механических свойств гальванических никелевых покрытий [1-5]. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, основное внимание направлено на изучение зависимости физико-механических свойств и ориентации кристаллов и осадков никеля от величины амплитуды и вида периодически меняющихся токов промышленной частоты. В определенных условиях можно получать осадки с меньшим содержанием водорода по сравнению с осадками, полученными с использованием только одного постоянного тока. При частотах переменного тока выше 500 Гц влияния переменного тока на морфологию и ориентацию кристаллов в осадках никеля не обнаружено.