

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.

Экспериментальная часть. Ниже приводятся результаты исследования совместного действия постоянного и синусоидального переменного токов на морфологию, субструктуру, механические свойства осадков никеля, содержание в них водорода и количество водорода, выделившегося в процессе электролиза в виде газа. Частота переменного тока изменялась от 20 до 5000 Гц. Переменный ток задавался генератором ГЗ-4А с усилителем ПЭБ 10-1. Потенциал электрода измерялся по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения с помощью осциллографа С1-48Б. Внутренние напряжения в осадках никеля определялись методом растяжения - сжатия ленточного катода из меди. Величина прочности осадков оценивалась на разрывной микромашине с автоматической регистрацией. Исследованию подвергались отделенные от подложки осадки размерами 25x3x0,03 мм. Микротвердость и шероховатость осадков измеряли с помощью приборов ПМТ-3 и профилометра «Калибр»-201Т0 соответственно. Содержание водорода в осадках никеля определяли методом вакуумной экстракции при нагреве образцов до 500° С, а содержание водорода, выделившегося в процессе электролиза в виде газа, - объемным методом. Морфология осадков изучалась методом негативных угольных реплик, оттененных хромом, на электронном микроскопе BS-630. Субструктура никелевых слоев исследовалась рентгенографически на аппарате ДРОН-1 с медным излучением. Результаты обрабатывали методом Уоррена-Авербаха.

Осаждение никеля проводилось из раствора следующего состава (г/л): NiSO₄·7H₂O-210; H₃BO₃- 25; NaCl-9. Температура электролита 24°, pH 4.2. Плотность постоянного тока во всех экспериментах составляла 10² А/м², отношения амплитудных значений переменного тока к постоянному 1:1, 5:1, 10:1. Необходимо отметить, что из-за большой емкости никелевого электрода, несмотря на наличие анодной составляющей тока при соотношениях 5:1 и 10:1, значения потенциала имели анодную составляющую при всех частотах только при соотношении токов 10:1; при соотношении 5:1 анодная составляющая потенциала наблюдалась только при частотах ниже 100 Гц.

Результаты и обсуждение. На рис. 1-3 представлены результаты исследования влияния переменного тока на размер областей когерентного рассеяния в направлении [111]-D (1,2), величину относительных среднеквадратичных микродеформаций кристаллической решетки - ε (3, 4) и плотность дислокаций - ρ (5, 6) (рис. 1), предел прочности - σ_g (1, 2), внутренние напря-

жения - σ (3, 4) и твердость осадков - H_μ (5, 6) (рис. 2), а также на количество водорода, выделившегося в газовую фазу - V_1 и V_2 (1, 2), содержащегося в осадках - V_3 (3, 4), и шероховатость поверхности - R_a (5, 6) (рис. 3).

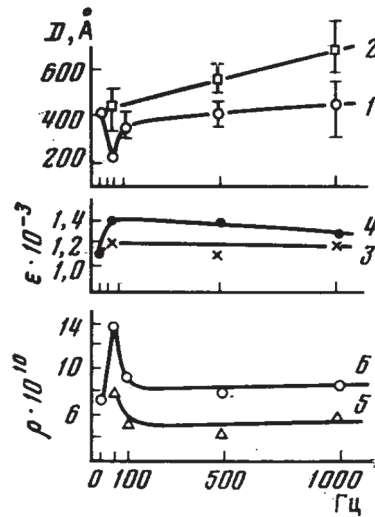


Рис. 1. Зависимость размера областей когерентного рассеяния - D , средне-квадратичных микроискажений - ε и плотности дислокаций - ρ от частоты переменного тока - ν при соотношениях $i_- / i_+ = 1:1$ (1, 3, 5); 5:1 (2, 4, 6)

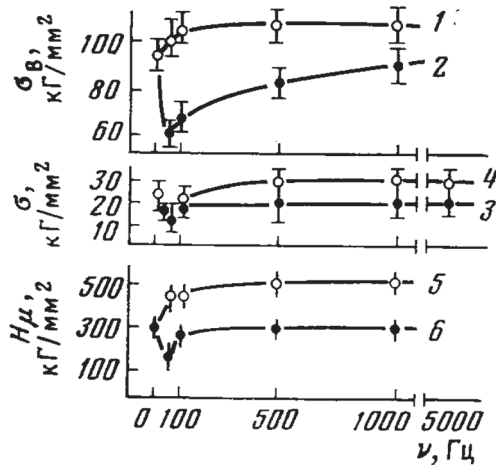


Рис. 2. Зависимость предела прочности - σ_b , внутренних напряжений σ и твердости - H_μ от частоты переменного тока при $i_- / i_+ = 1:1$ (1, 3, 5); 5:1 (2, 4, 6)

Наложение на постоянный ток переменного тока частотой 50 Гц с амплитудой, превышающей величину постоянного тока, обычно вызывает рост более крупных кристаллов никеля. Эта зависимость подтверждается и в наших исследованиях (рис. 3). В [3] предполагалось, что крупные кристаллы имеют более совершенную кристаллическую решетку. К такому же заключению можно прийти, исходя из данных по измерению микротвердости, внутренних напряжений и определению величины прочности (рис. 2). Однако, по данным структурных исследований (рис. 1), плотность дислокаций в таких крупных кристаллах оказывается выше, чем в осадках, полученных на постоянном токе, или при наложении переменного тока более высоких частот. Таким образом, наложение переменного тока не только не вызывает упорядочения строения кристаллической решетки, но, напротив, ведет к увеличению количества дефектов в ней.

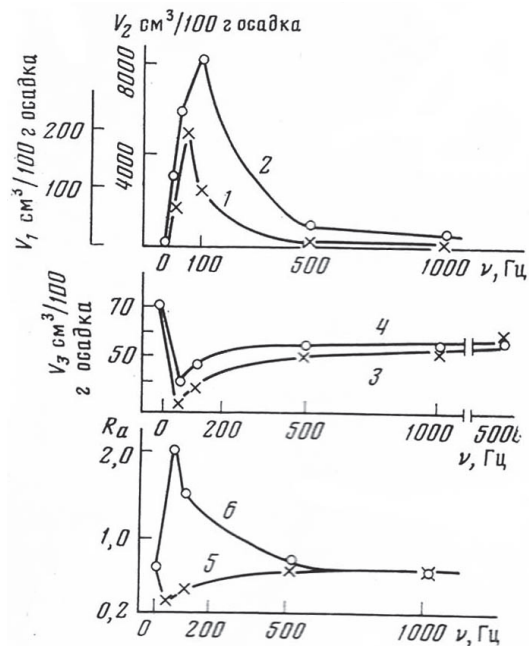


Рис. 3. Зависимость количества водорода, выделившегося в газовую фазу V_1V_2 , поглощенного осадком никеля V_3 , и шероховатости поверхности R_a от частоты переменного тока. Соотношения $i_{\sim} / i_{\pm} = 1:1$ (4, 5); 5:1 (1, 3, 6); 10:1 (2)

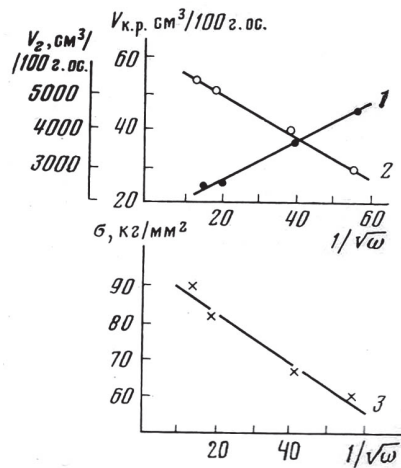


Рис. 4. Зависимость количества водорода, выделившегося в виде газа (1), поглощенного осадком (2), и предела прочности (3) от частоты переменного тока при $i_-/i_+ = 5:1$

Как известно, с повышением плотности дислокаций твердость и прочность металла обычно возрастают. С этой точки зрения результаты исследования, представленные на рис. 1 и 2, находятся в противоречии, объяснить которое можно, если принять во внимание изменение содержания в осадках никеля водорода (рис. 3). Минимальное содержание водорода в осадках соответствует частоте 50 Гц. При этой же частоте фиксируются минимальные значения твердости и прочности. По-видимому, снижение концентрации растворенного в осадках и, соответственно, адсорбированного на дислокациях водорода, затрудняющего их движение, оказывает на механические свойства более сильное влияние, чем увеличение плотности дислокаций.

При обсуждении механизма влияния переменного тока на свойства гальванических осадков обычно его связывают с анодным растворением никеля или подкислением раствора у электрода в результате ионизации водорода. Однако, как указано выше, при соотношениях переменного и постоянного токов 1:1 и даже 5:1 потенциал ионизации водорода не достигается. Наблюдаемое повышение кислотности приэлектродного слоя в таких процессах может быть связано с уменьшением толщины диффузного слоя и повышением в результате этого скорости диффузии ионов водорода к поверхности катода.

Как известно, наложение переменного тока вызывает изменение концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода [4]. При постоянной амплитуде переменного тока это изменение пропорционально

$1/\sqrt{\omega}$, где ω - круговая частота переменного тока. В изучаемом процессе электроосаждение никеля проводилось при плотностях тока, значительно меньших предельных значений, и изменение концентрации за счет наложения переменного тока не могло сильно изменить скорость его осаждения. Сопутствующий же осаждению никеля процесс восстановления ионов водорода проходил в условиях предельного диффузионного тока, и его скорость должна была быть чувствительной к изменению концентрации ионов водорода.

На рис. 4 представлена зависимость количества водорода, выделившегося в виде газа в процессе электролиза (1), поглощенного осадком никеля (2), от $1/\sqrt{\omega}$ при соотношении $i_{\sim}/i_{\infty}=5:1$. На рисунке представлено также изменение прочности осадков - свойства, которое обычно связывают со степенью наводороживания электролитических осадков (3). Полученная линейная зависимость позволяет предположить, что воздействие переменного тока на свойства осадков никеля действительно связано с изменением концентрации водородных ионов у поверхности катода. Оно может оказать существенное влияние и на кинетику разряда ионов никеля.

Экстремальные значения различных характеристик осадков никеля, наблюдаемые при частотах переменного тока, близких к 50 Гц, вероятно, объясняются тем, что при более низких частотах толщина диффузионного слоя становится соизмеримой с таковой для процесса на постоянном токе, и эффект влияния переменного тока снижается.

Выводы. Показано, что в условиях опытов воздействие переменного тока на структуру и свойства осадков никеля связано с увеличением концентрации водородных ионов у поверхности электрода. Поэтому эффект снижается с ростом частоты переменного тока. Повышение концентрации водородных ионов не является результатом ионизации атомов водорода, т.к. в анодный полупериод тока не достигается равновесный потенциал по водороду. Исключения составляют только опыты с наложением переменного тока в соотношении свыше 10:1. Применение переменного тока низких частот приводит к повышению количества выделяющегося газообразного водорода при электроосаждении никеля из сернокислого электролита и уменьшению его содержания в осадках. На основе данных исследования субструктуры осадков, кинетики выделения газообразного водорода в процессе электролиза и определения содержания водорода растворенного в решетке никеля высказано предположение о том, что причиной повышения плотности дислокаций с увеличением количества выделяющегося водорода является водород, не включаю-

шийся в осадок, а атомарный или молекулярный водород, адсорбированный на поверхности катода. Повышение предела прочности и твердости осадков никеля при соотношении плотностей токов $i_-/i_+ = 1:1$ обусловлено снижением подвижности дислокаций за счет адсорбирующегося на них водорода, растворенного в решетке никеля. Снижение содержания водорода в осадках никеля приводит к повышению подвижности дислокаций и пластичности осадков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Пеганова Н.В.** Электроосаждение никеля из разбавленных по металлу ацетатно-хлоридных электролитов никелирования в условиях стационарного и импульсного режимов: Автореферат дис. – 2008, артикул 336002
2. **Никифоров Е.Ю., Килимник А.Б.** Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока. ISSN 0136-5835 // Вестник ТГТУ. - 2009.- Том 15, N3.
3. Влияние формы тока на морфологию формируемой поверхности / **Ю.В. Литвинов, Ю.Н. Шалимов, И.М. Винокурова и др.** // Современная электро-технология в промышленности центра России: Материалы VI рег. науч.–техн. конф. - Тула: ТулГУ, 2003. - С. 148-152.
4. Особенности процессов газовой выделения электрохимических реакций в условиях импульсного электролиза / **Ю.Н. Шалимов, И.Л. Батаронов, К.Г. Хрипунов и др.** // Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE). - 2005. - №8. - С. 16-18.
5. **Белов С.Ф., Брюквин В.А.** Исследование процесса растворения металлического-о никеля под действием переменного тока промышленной частоты в сернокислых электролитах // Цветные металлы. - 2005.-N1.- С. 39-41.

Ս.Բ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՌԵԺԻՄՈՎ ՆԻԿԵԼԻ ՆՍԵՑՈՒՄԸ ԾՄՄԱԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ

Ուսումնասիրված է հաստատուն, տարբեր ամպլիտուդներով և հաճախականությամբ փոփոխական հոսանքների միաժամանակյա ազդեցությունը նիկելի ծածկույթների մեխանիկական հատկությունների վրա. Հաստատված են նիկելի բյուրեղների աճի և շերտերի ձևավորման օրինաչափությունները էլեկտրոլիզի փոփոխական ռեժիմում:

Առանցքային բաներ. հաստատուն և փոփոխական հոսանքների համատեղ ազդեցություն, նիկելի ծածկույթների մորֆոլոգիա, ամրության սահման, ներքին լարվածություն, ամրություն, անհարթություն, դիսլոկացիա:

S.B. ANTONYAN

NICKEL DEPOSITION FROM SULPHATE ELECTROLITE IN THE NON-STATIONARY MODE OF ELECTROLYSIS

The joint effect of direct and alternating sinusoidal currents of different amplitudes and frequencies on the mechanical properties of the nickel coatings (the strength limit, internal stress) is investigated. The data obtained are compared with the results of structural investigations. The laws of the crystal growth and formation of nickel layers in the non-stationary mode of electrolysis are determined.

Keywords: direct and alternating currents joint influence, the morphology of nickel coating, limit strength, internal voltage, durability, dislocation.

УДК 574; 58.032.3; 631.416.8

С.К. КАРАДЖЯН, А.А. КИРАКОСЯН, А.Р. СУКИАСЯН

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ЗЕМЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ БИОИНДИКАЦИИ

Исследована миграция ряда тяжелых металлов с использованием метода биоиндикации однолетнего растения сахарной кукурузы в почвенно-климатических условиях Араратского региона РА. Изучены кинетические закономерности роста растения в условиях естественной засухи. Наблюдается повышение концентрации всех исследуемых тяжелых металлов в зернах растения на фоне снижения их содержания в почве.

Ключевые слова: биоиндикация, тяжелые металлы, система вода–почва–растение.

Введение. Тяжелые металлы (ТМ) сохраняются в окружающей среде и могут быть биоконцентрированы, биоаккумулированы и биоуглеризированы в цепях продуктов питания, в результате чего трофические организмы загрязняются с более высокой концентрацией химических и металлических загрязнителей [1]. При этом риск токсичности зависит от частоты, интенсивности и продолжительности контакта с металлическим загрязнителем вместе с миграционными путями. Особенно опасна миграция загрязнителей в цепи вода–почва–растение, так как токсичные элементы через поверхностные воды попадают в почву [2]. Действие загрязняющих веществ и соединений можно наблюдать на десятки километров от непосредственного источника поступления ТМ в окружающую среду с учетом метеорологических особенностей региона, геохимических факторов и ландшафтной обстановки в целом и во многом зависит от свойств и особенностей поведения конкретного металла [3]. Иссле-