

Р.П. Ганич

Дослідження впливу кристалізаційної перенапруги на розмір зерен в електролітичних плівках заліза, отриманих імпульсним струмом

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна,
м. Дніпропетровськ, вул. В. Лазаряна, 2*

В статті представлено результати досліджень впливу імпульсного струму на структуру електроосадження заліза. Запропоновано математичну модель, що дозволяє оцінити розмір зерен металу в електролітичних плівках від величини катодної перенапруги. Встановлено що, збільшення катодної поляризації за рахунок регулювання параметрів імпульсного струму, дозволяє змінювати характер росту зерен в електролітичних плівках від нормального до тангенціального.

Стаття поступила до редакції 11.10.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

На даний час велике поширення для отримання нерівноважного стану в металевих плівках, а також формування в них аморфної структури набувають різноманітні методи надшвидкого охолодження розплавів [1 - 3], а також лазерне гартування поверхні металів і сплавів [4, 5]. Незважаючи на це, в останні десятиліття широкої популярності набуває метод електролітичного осадження плівок, а саме – імпульсний електроліз, в якому роль надшвидкого переохолодження при кристалізації плівок з розчинів електролітів виконує катодна перенапруга. Інтерес до даного методу викликаний не тільки його відносною простотою та ефективністю, але і його великими можливостями в управлінні кінетикою кристалізації металевих плівок, що, у свою чергу, дозволяє впливати на їх морфологію, структуру та фізико-хімічні властивості.

Представляє великий практичний інтерес можливість створення математичної моделі, яка дозволяла б встановити залежність між величиною кристалізаційної перенапруги на катоді та структурою (розміром зерен), що утворюється в електролітичних плівках.

Для проведення досліджень були вибрані плівки електролітичного заліза. Цей вибір був пов'язаний з тим, що залізо і сплави на його основі широко використовуються в машинобудуванні в якості матеріалів для виготовлення механізмів і деталей машин, які в процесі своєї експлуатації піддаються зносу і впливу різних не сприятливих факторів. Цілеспрямована зміна структури матеріалу поверхні

механізмів і деталей в процесі їх виготовлення або відновлення завдяки використанню імпульсного електролізу, із заданими параметрами струму, дозволить поліпшити їх технічні характеристики, а також продовжити термін експлуатації.

I. Методика експерименту

Для отримання плівок заліза використовували сіль сульфату заліза. Електроліт мав наступний склад (г/л): $FeSO_4 \cdot 7H_2O - 220$; $H_3BO_3 - 20$. Корекцію кислотності $pH = 2...2,5$ здійснювали додаванням 5 % розчину H_2SO_4 . Осадження проводили при температурі 293...298 К прямокутними імпульсами струму з частотою 30...1000 Гц і шпаруватістю імпульсів від 2 до 32 та середньою густиною струму 1.5...3 А/дм². Тонку структуру плівок визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматизованому $Co - K\alpha$ випромінюванні. Металографічні дослідження поверхні та торцевих шліфів проводили на металографічному мікроскопі МІМ-8.

II. Результати та їх обговорення

Відповідно до класичної теорії [6 - 9] швидкість переміщення ідеальної щільноупакованої грані зростаючого кристала пропорційна частоті появи на цій грані зародків нових атомарних шарів (званих двовимірними, або плоскими зародками). Імовірність

утворення зародків, а разом з нею і швидкість росту грані, незначні аж до пересичень порядку кілька відсотків. Тим не менше у величезному числі випадків кристали ростуть навіть при пересиченнях, менших 1%. На поверхні таких кристалів морфологічними дослідженнями виявлено велику кількість ступенів різної висоти – від одного параметра решітки до багатьох сотень і тисяч таких параметрів. Джерелами цих ступенів служать міжзеренні межі, сторонні макрочастки і, нарешті, точки виходу на поверхню гвинтових дислокацій. Зростання на дислокаціях може йти при будь-яких пересиченнях, в тому числі і при малих, і, отже, лімітуюча швидкість росту, стадія утворення зародків стає не потрібною. Підтвердження даного зростання при малих пересиченнях було виявлено на величезному числі кристалів, що виростили з пари [10], а також в процесі електрокристалізації [11]. Спіралі, породжені дислокаціями спостерігалися на кристалах з різними типами зв'язків, будовою решітки і симетрією. Швидкість їх росту легко вимірювалася і складала порядку 10^{-7} - 10^{-6} м/с. При цьому необхідно відзначити, що нормальна швидкість росту була домінуючою, вона на порядок перевищувала тангенціальну швидкість, уздовж поверхні катода (підкладки). Так у металах (Zn, Pb, Cd, Sn), що виділяються з низькими пересиченнями на катоді в поперечному перерізі спостерігався стовпчастий зріст кристалів.

З ростом пересичення характер росту кристалів зазнавав суттєвих змін. При пересиченнях ($S = 1,5 - 3$) [12] відбувався розпад спіральної макроступені з утворенням макроскопічно видимих у мікроскоп ступенів, які представляли із себе темні або світлі смуги в залежності від напрямку освітлення. Кожна смуга переміщалася часто з постійною швидкістю паралельно самій собі і, досягаючи краю грані, поновлювалася або біля вершини тригранного кута або у ребра, щоб знову пройти по грані кристала і знову поновитися у первісного вихідного краю.

Більш детальне дослідження показало, що спостережувані смуги являють собою фронт росту шару металу і, таким чином, видимий рух смуг виявляється низкою послідовних положень краю шару поширюваного на грані. З того, що мікроскопічно спостережувані смуги мали помітну ширину, можна зробити висновок, що "фронт зростання" шару має складний ступінчастий рельєф, подібний зображеному на рис. 1.

Подальше зростання пересичення призводить до більш інтенсивного розпаду спірального шару з виділенням низьких, не помітних в мікроскоп ступенів. Через пригнічення спірального росту кристалів на гвинтових дислокаціях та вичерпання іонів металу з області електроліту, прилеглої до верхньої точки зростаючого кристала, спостерігалось зменшення їх нормальної швидкості росту. Зате відбувалося збільшення швидкості росту уздовж поверхні катода. За рахунок підведення іонів на бічну грань кристала, вона весь час переміщується у процесі росту паралельно поверхні катода "йде" з областей з низькою концентрацією іонів в область

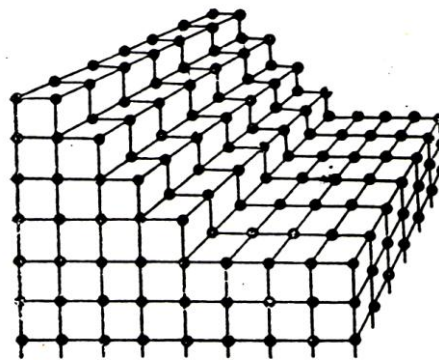


Рис. 1. Схема ступінчастого фронту росту шару.

високої. Можна сказати, що торцева поверхня зростаючого кристала "більш ефективно" використовує потік іонів, що надходять з електроліту.

Багаторазові спостереження дослідників явищ шароутворення на гранях кристалів при електрокристалізації з високими значеннями пересичення привели до ряду важливих висновків, деякі з яких необхідно відзначити:

а) товщина шарів змінюється при зміні умов зростання кристалічної фази від часток мікрона до декількох мікронів; зі збільшенням пересичення (сили струму) і зменшенням концентрацій іонів основного металу в електроліті товщина шару зазвичай зменшується;

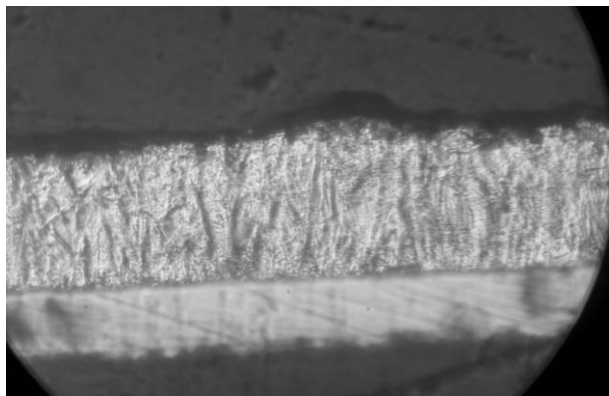
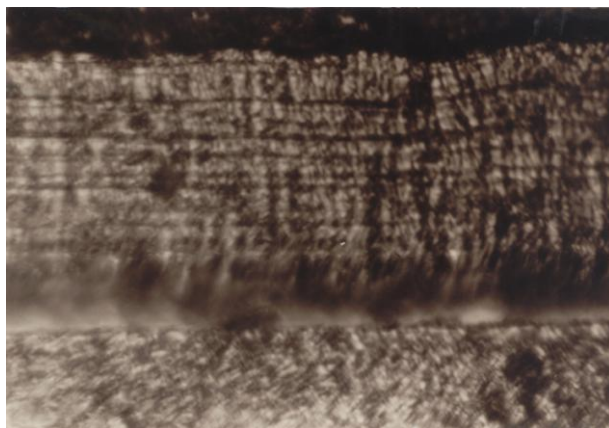
б) швидкість поширення шару по грані також змінюється відповідно до його товщини: раптове збільшення сили струму в стадії розповсюдження шару по грані приводить до різкого зростання його швидкості;

в) нерідко на ще не завершеному шарі виникають нові шари: зростання грані при цьому здійснюється шляхом одночасного поширення декількох (один на іншому) шарів – так званий пакет росту.

Згідно з останнім висновком має сенс говорити про полішаровому зростанні плівки, який описується в рамках моделі Каішева [13], коли зародки нової фази можуть утворитися на неповністю заповненому попередньому шарі.

До металів, здатних електрокристалізуватися з великими пересиченнями в наслідок пасивації поверхні катода, і в поперечному перерізі яких через це може спостерігатися переважно пошарове (тангенціальне) зростання кристалів, відносяться Fe, Ni, Co, Mn, Cr.

З фотографій, наведених на рис. 2 - 4 видно, як змінювався характер росту кристалів в плівках заліза із зростанням поляризації катода. Так, на постійному струмі, в наслідок малої поляризації ($\eta = 0,17 - 0,26$ В) зростання зародків кристалів здійснювалось переважно по нормалі до поверхні катода, про що свідчить стовпчаста структура (рис. 2) торцевого шліфа. При переході до осадження імпульсним струмом поляризація катода поступово зростала ($\eta = 0,28 - 0,37$ В) що призводило до збільшення

Рис. 2. Постійний струм $\eta = 0,21$ В.Рис. 3. Імпульсний струм $f = 200$ Гц, $Q = 8$, $\eta = 0,37$ В.Рис. 4. Імпульсний струм $f = 30$ Гц, $Q = 16$, $\eta = 0,45$ В.

пересичення на фронті кристалізації і пригніченню нормального росту кристалів. Зростання починало здійснюватися переважно вздовж поверхні катода, про що свідчить наявність шаруватої структури (рис. 3) в плівках заліза. Подальше збільшення пересичення ($\eta = 0,4-0,52$ В) остаточно пригнічувало ріст зародків перпендикулярно поверхні, при цьому товщина шарів із зростанням пересичення зменшувалась (рис. 4). Це говорить про

те, що реалізується механізм тільки пошарового (тангенціально) зростання плівки.

Відомо, що структура, умови формування та зростання металевої фази на катоді суттєво впливає на фізико-хімічні властивості осаджуваних плівок [14]. Великий інтерес представляє можливість отримання залежності, що зв'язує розміри кристалів в плівках з величиною перенапруги (пересичення) на катоді, яка дозволить прогнозувати експлуатаційні властивості електролітичних покриттів від параметрів електролізу.

Для визначення розмірів кристалітів була використана формула Колмогорова для випадку двовимірному зростання [15], яка дозволяє розрахувати частку незаповненої кристалічними зародками поверхні з плином часу ($q(t)$)

$$q(t) = \exp\left(-\frac{\pi \cdot J v^2 t^3}{3}\right), \quad (1)$$

де v - тангенціальна швидкість росту фронту зародка кристала уздовж поверхні; J - швидкість, з якою виникають зародки в одиницю часу на одиниці поверхні; t - час початку моменту росту плівки на підкладки.

Частка не зарослої поверхні в момент часу t є величина $q(t)$ і, отже, число зародків, що з'явилися в період від t до $t+dt$, дорівнює $q(t)Jdt$. Якщо прийняти, що J від часу не залежить при постійному потоці іонів на поверхню, і припустити, що з одного зародка розвивається одне зерно, тоді число зерен (n) на одиниці поверхні полікристалічного зразка можна розрахувати

$$n = \int_0^T q(t)Jdt, \quad (2)$$

де T - час заростання поверхні катода.

Величина $\frac{1}{\sqrt{n}}$ буде оціночною величиною лінійних розмірів зерна. Звідси

$$L = \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (3)$$

Раніше було сказано, що при великих пересиченнях зростання зародків на поверхні підкладки здійснюється тангенціально, і при цьому торцева поверхня зростаючого кристала являє собою набір паралельних елементарних ступень. Для розрахунку швидкості фронту зростання паралельних елементарних ступень [16] скористаємося виразом

$$v = S_{kp} \cdot \lambda_s \cdot \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_s \tau}{a \tau_s} \cdot th \frac{\lambda}{\lambda_s}\right)^{-1} \cdot th \frac{\lambda}{\lambda_s}, \quad (4)$$

де ν - частота теплових коливань атомів на підкладці; λ_s - довжина дифузійного пробігу атома по поверхні кристала; λ - відстань між ступенями; W - робота, що витрачається для переведення атома в розчин; a - постійна кристалічної решітки; τ_s -

середній час існування атома в стані адсорбції на поверхні; τ – час релаксації для встановлення рівноваги між кристалом і адсорбційним шаром поблизу ступені; $S_{кр}$ – кристалізаційне пересичення, яке залежить від величини кристалізаційної поляризації – $\eta_{кр}$. Ця залежність має вигляд

$$S_{кр} = \frac{zF\eta_{кр}}{RT}, \quad (5)$$

Швидкість виникнення зародків на поверхні кристала описується рівнянням [17]:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n, \quad (6)$$

де Z – нерівноважний фактор Зельдовича, який враховує зменшення кількості зародків критичного розміру у зв'язку з їх зростанням або руйнуванням; ω – частота, з якою зародки стають надкритичними; n – концентрація зародків критичних розмірів.

Величина фактора Зельдовича залежить від роботи утворення зародка і числа атомів металу в зародку

$$Z = \left(\frac{G_{обр}}{4\pi kT i^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Припускаємо, що зародки, які утворюються на поверхні підкладки, мають форму півсфери. Тоді згідно [18] енергія їх утворення визначається виразом

$$G_{обр} = \frac{\pi}{3} \sigma \cdot r_{кр}^2 \cdot 1 - \cos \theta^2 + \cos \theta, \quad (8)$$

де θ – кут змочування між поверхнею та зародком; σ – питома поверхнева енергія металу, з якого складається зародок; $r_{кр}$ – критичний радіус.

Число атомів – i , з яких складається зародок, є відношення радіуса критичного зародка – $r_{кр}$ до радіуса атома – $r_{ат}$ у третій ступені. Величина критичного зародка визначається з формули Томсона [14] для електрокристалізації:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma \cdot V}{z \cdot F \cdot \eta_{кр}}, \quad (9)$$

де V – питомий об'єм моля речовини; z – валентність іонів, що розряджаються; F – постійна Фарадея; $\eta_{кр}$ – кристалізаційна поляризація.

Частота появи надкритичних зародків – ω дорівнює добутку числа адсорбованих іонів металу, здатних з'єднатися з зародком критичного розміру на частоту, з якою такі атоми переміщуються для з'єднання із зародком

$$\omega = n_{адс} 2\pi \cdot r_{кр} \lambda_s \cdot \nu \exp\left(-\frac{G_{акт}}{kT}\right), \quad (10)$$

де $n_{адс}$ – щільність адсорбованих атомів; $G_{акт}$ – енергія активації для приєднання атома до зародка.

Згідно роботі Фольмера і Шульце [19] кількість частинок, що потрапляють на торець ступенів безпосередньо з пари, мало, зважаючи на малу щільності пара і малу поверхню торця. Будемо вважати, що процес електрокристалізації аналогічний кристалізації з пара, оскільки концентрація іонів металу в розчині мала і через це взаємодія між ними практично відсутня. Основний внесок у зростання кристалів при великих пересиченнях дає плоский дифузійний потік атомів, що адсорбуються на поверхні катода і рухаються по напрямку до утворених зародків. Щільність адсорбованих іонів $n_{адс}$ можна розрахувати за виразом:

$$n_{адс} = \frac{j}{\nu} \exp\left(\frac{G_{адс}}{kT}\right), \quad (11)$$

де j – потік іонів, який визначається, як середня щільність струму осадження металу, поділена на заряд іонів; $G_{адс}$ – енергія ад(де)сорбції часток.

Концентрація зародків критичного розміру дорівнює

$$n = n_{адс} \exp\left(-\frac{G_{обр} + G_q}{kT}\right), \quad (12)$$

де G_q – статистична поправка до вільної енергії утворення зародка критичного розміру [17].

Підставляючи формулу (5) в (4) і вирази (7) – (12) в (6), отримуємо формули для розрахунку швидкості росту зародків і швидкості їх виникнення на катоді, як функції перенапруги кристалізації.

$$\nu(\eta_{кр}) = S_{кр}(\eta_{кр}) \cdot \lambda_s \cdot \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_s \tau}{a \tau_s} \cdot th \frac{\lambda}{\lambda_s}\right)^{-1} \cdot th \frac{\lambda}{\lambda_s} \quad (13)$$

$$J(\eta_{кр}) = 2\pi \cdot r_{кр}(\eta_{кр}) \lambda_i \nu \cdot n_{адс}^2 \left(\frac{G_{обр}(\eta_{кр})}{4\pi \cdot kT i^2(\eta_{кр})} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{G_{обр}(\eta_{кр}) + G_q + G_{акт}}{kT}\right) \quad (14)$$

Кристалізаційна перенапруга, що входить до виразу є величиною, яка змінюється протягом дії

імпульсу. На підставі результатів роботи [20] перенапругу кристалізації можна записати у вигляді

$$\eta_{кр}(t) = \eta_0 + \Delta\eta_{кр}(t), \quad (15)$$

де η_0 – залишкова поляризація (значення, до якого спадає поляризація за час паузи між імпульсами струму в сталому режимі); $\Delta\eta_{кр}(t)$ – зміна кристалізаційної перенапруги в часі, визначається як $0,1\eta(t)$, де $\eta(t)$ – повна поляризація катода. Згідно [21] ці криві можуть бути апроксимовані поліномом виду

$$\eta_{кр}(t) = \eta_0 + a \cdot t^b \exp(-ct), \quad (16)$$

де a, b, c – постійні апроксимації.

З робіт по імпульсному електроосадуванню металів [14, 20, 21] відомо, що протягом дії імпульсу струму величини J і v зазнають зміни, досягаючи найбільших значень при максимумі $\eta_{кр}(t)$. Експериментально (за допомогою осцилографу) встановивши вид $\eta(t)$, і підібравши постійні апроксимації a, b, c , можна отримати аналітичні вирази зміни $\eta_{кр}(t)$ для кожного режиму осадування металу. Підставивши формулу (16) у вирази (13) і (14) отримаємо залежності швидкості пакета зростання і швидкості зародкоутворення, як функції часу.

За час дії імпульсу можна знайти середнє значення швидкості росту зародків і середнє значення швидкості їх утворення J_{cp} .

$$v_{cp} = \frac{1}{t_u} \int_0^{t_u} v(\eta_{кр}(t)) dt, \quad (17)$$

$$J_{cp} = \frac{1}{t_u} \int_0^{t_u} J(\eta_{кр}(t)) dt, \quad (18)$$

де t_u – час тривалості імпульсу струму.

Знаючи значення v_{cp} і J_{cp} для різних режимів осадування відповідно до формул (1) – (2) можна оцінити розміри зерна. В якості верхньої межі інтегрування у формулі (2) брали реальний час заростання поверхні підкладки. З аналізу отриманих даних таблиці можна зробити висновок про задовільну відповідність теорії і

Таблиця

№, п/п	Режими		$\eta_{кр}, B$	$L_{теор}, нм$	$L_{екс}, нм$
	частота, Гц	шпаруватість			
1	1000	2	0,022	420	540
2	1000	4	0,026	320	380
3	200	2	0,025	290	330
4	200	16	0,042	120	100
5	30	8	0,04	110	90
6	30	32	0,049	90	60

експерименту, однак для режимів 1 та 6 спостерігається найбільша розбіжність.

Даний факт можна пояснити тим, що для режиму 1 перенапруження кристалізації досягає малих значень і, через пасивації катода, характерного для металів підгрупи заліза, є недостатнім для того, що б викликати велику кількість утворення зародків на катоді. Тому потік іонів заліза, що підводиться до поверхні витрачається переважно на ріст раніше утворених зародків. При великих пересиченнях, відповідних режиму 6, розбіжність експериментальних даних з теоретичними пов'язана з тим, що поряд з електроосадуванням основного металу значно зростає частка виділення водню в порівнянні з іншими режимами, який, адсорбуючись на гранях кристалів перешкоджає підведенню до них іонів металу, і тим самим гальмує їх зростання.

Висновки

На основі проведених досліджень була запропонована модель, яка дозволяє встановити залежність розміру кристалічних зерен в електролітичних плівках. Встановлено, що зміною величини поляризації катода, за допомогою параметрів струму (частоти й шпаруватості) можна управляти товщиною мікрошарів, з яких складається плівка, отримана при великих пересиченнях. У подальших роботах на підставі отриманих результатів буде показано взаємозв'язок між структурою плівок заліза і сплавів на його основі та їх фізико-хімічними властивостями.

- [1] И.С. Мирошниченко. *Закалка из жидкого состояния*. Металлургия, М. 168 с. (1982).
- [2] К. Судзуки, Х. Фухимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы*. Металлургия, М. 328 с. (1987).
- [3] Г.П. Брехаря, В.В. Гіржон. *Отримання та кристалізація аморфних металевих сплавів*. Просвіта, Запоріжжя: 160 с. (1998).
- [4] М.А. Криштал, А.А. Жуков, А.Н. Кокора. *Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера*. Металлургия, М. 125 с. (1988).
- [5] Ю.А. Скаков, Н.В. Еднерал, Х.А. Мазорра, В.С. Крапошкин. Получение аморфных слоев на поверхности массивных образцов с помощью лазерного излучения // В сб. «Аморфные металлические сплавы». - Науч. Труды №147. Металлургия, М. сс. 8-14 (1983).
- [6] Д. В. Гиббс. *О равновесии гетерогенных веществ*. Гостехиздат, М. 328 с. (1950).
- [7] М. Volmer. *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf Verlag, Dresden und Leipzig, 207 p. (1939).

- [8] J. N. Stranski, R. Kaischew, Gleichgewichtsform und Wachstumsform der Kristalle. // *Ann. Phys.*, Bd **23**, pp. 330-338 (1935).
- [9] R. Becker, W. Doring. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. // *Ann. Phys. B.* **24**, pp. 719-752 (1935).
- [10] F.C. Frank. *Growth and Perfection of Crystals*, N. Y., 411 p. (1958).
- [11] S. Amelinckx, W. Dekeyser. *Les dislocation et la croissance des cristaux*. Paris, 208 p.(1956).
- [12] A. Milchev, E. Vassileva, V. Kertov, Electrolytic nucleation of silver on a glassy carbon. Part 1. Mechanism of critical nucleus formation. // *Electroanalit. Chem.*, **107**, pp. 323-336 (1980).
- [13] Г.Г. Леммлейн, Секториальное строение кристаллов, М. Изд. АН СССР, 196 с. (1948).
- [14] R. Kaishev, B. Mutaftchiev, Elektrolytische Keimbildung auf kugelformigen Pt-Einkristallelektroden. // *Z. phys. Chem.*, B. 204, pp. 334-347 (1955).
- [15] 14. Костин. Н.А., Кублановский В.А., Заблудовский В.А. *Импульсный электролиз*. К. 167с. (1989).
- [16] Х.С. Багдасаров, Е.И. Гиваргизов, Л.Н. Демьянец, В.А. Кузнецов, А.Н. Лабочев, А.А. Чернов. *Современная кристаллография*. Т.3. М, 401 с. (1980).
- [17] А.Н. Чернов. Слоисто-спиральный рост кристаллов // *УФН*, **73**(2), сс. 277-331 (1961).
- [18] Д. Хирс, Г. Паунд. *Испарение и конденсация*. Металлургия. М. 195 с. (1966).
- [19] Р.Ф. Стрикленд-Констебл. *Кинетика и механизм кристаллизации*. Л. 307 с. (1971).
- [20] M. Volmer, W. Schultze. Kondensation an Kristallen // *Z. phys. Chem.*, **156A** (1), pp.1-22 (1931).
- [21] В.В. Трофименко, Ю.М. Лошкарёв, В.С. Коваленко. О разделении перенапряжения кристаллизации при электролитическом фазообразовании. // *ДАН СССР*, Т.227, №5, с.1181-1184 (1976).
- [22] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе // *Физика и химия обработки материалов*, **2**, сс. 59-62 (2001).