

В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна

Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електрокристалізації плівок нікелю і цинку

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту
ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2, e-mail: dudkina2@ukr.net

В рамках класичної теорії зародкоутворення Зельдовича і механізму прямого приєднання адсорбованих атомів досліджена кінетика утворення і росту поверхневих зародків при лазерно-стимульованому електроосадженні. Розраховані значення швидкості утворення і росту поверхневих зародків для режимів електроосадження плівок нікелю і цинку за допомогою постійного струму і в умовах зовнішньої стимуляції лазерним випромінюванням.

In the framework of classical nucleation theory and the Zel'dovich mechanism for direct connection of the adsorbed atoms studied the kinetics of formation and growth of surface nucleation in laser-stimulated electrodeposition. The values of the rate of formation of surface nucleation and growth modes for the electrodeposition of films of nickel and zinc using direct current in the external stimulation of the laser radiation.

Ключові слова: лазерно-стимульоване електроосадження, катодний потенціал, кристалізаційне перенапруження, швидкість зародкоутворення, швидкість росту кристалітів.

Key words: laser-stimulated electrodeposition, the cathodic potential, crystallization overvoltage, the nucleation rate, the rate of growth of crystallites.

1. ВСТУП

Дослідження структури металів і сплавів, отриманих при лазерно-стимульованій електроосадженні (ЛСЕО), показало, що на формування структури значний вплив мають умови електролітичного осадження. Зокрема застосування лазерного випромінювання в процесі гальваностатичного електроосадження, дозволило отримати більш рівноважну структуру: збільшення розміру блоків мозаїки, зменшення густини дислокацій і величини мікротвердості [1-3]. Відмінною особливістю процесу електроосадження при потенціостатичному лазерно-стимульованому режимі електроосадження є формування більш нерівноважної структури в плівках нікелю і цинку [4, 5].

З метою встановлення фізичних закономірностей впливу лазерного випромінювання на ріст плівок Ni і Zn та формування їх структури, досліджено залежності швидкості утворення і росту поверхневих зародків.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА

Електроосадження нікелевих та цинкових плівок із стандартних сульфатних розчинів електролітів здійснювалося на лазерно-електролітичних установках, побудованих на базі газорозрядного CO₂-лазера, що генерує в безперервному режимі на довжині хвилі 10,6 мкм при потужності лазерного випромінювання 25 Вт, і твердотільного рубінового лазера КВАНТ-12, що випромінює в імпульсно-періодичному режимі на довжині хвилі 694 нм при

інтенсивності 70 кВт/см². Електроосадження покриттів проводили при гальваностатичних режимах (при постійних значеннях густини струму 50 А/м² і 100 А/м² відповідно для Ni і Zn) і потенціостатичних режимах (при постійних значеннях катодного потенціалу -0,63 В і -1,1 В відповідно для Ni і Zn).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Під дією зовнішнього електричного поля позитивні іони металу в водному розчині електроліту рухаються до катода. Повна енергія іонів металів, що розряджаються, може бути визначена із виразу [6]:

$$W_i = -\alpha z F (E - E_0), \quad (1)$$

де E - поточне значення потенціалу, E_0 - рівноважне значення потенціалу (- 0,45 В і - 0,96 В відповідно для Ni і Zn щодо хлорсрібного електроду).

Виходячи з даних потенціостатичних вольт-амперних залежностей (рис. 1 і 2), була оцінена повна енергія іонів металів (табл. 1).

Із порівняння результатів розрахунків (табл. 1) для переходу іона із розчину електроліту на поверхню катода з утворенням кристалічного зародку необхідна енергія, яка може бути розрахована наступним чином:

$$W_i = W_e + W_T + \Delta W, \quad (2)$$

де W_e - енергія електричного поля, W_T - теплова енергія, ΔW - додаткова енергія, яка пов'язана з дією лазерного випромінювання на іони металів у подвійному електричному шарі.

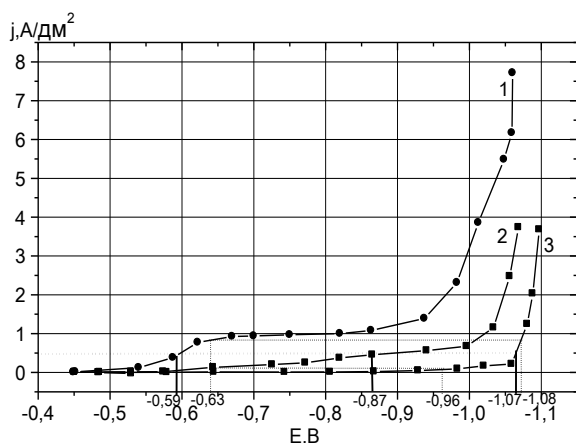


Рис.1 Вольт-амперні залежності, отримані у сульфатному електроліті нікелювання: 1- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda=10,6$ мкм, $\omega=3,2 \cdot 10^5$ Вт/м²); при постійному струмі: 2- T=351 K, 3- T=293 K.

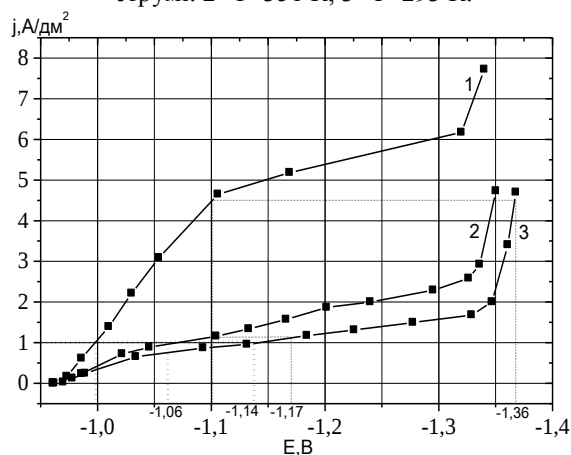


Рис.2 Вольт-амперні залежності, отримані у сульфатному електроліті цинкування: 1- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda=694$ нм, $\omega=70 \cdot 10^7$ Вт/м²); при постійному струмі: 2 - T=356 K, 3- T=293 K.

Із табл. 1 видно, що додаткова енергія, яка передана іонам металів у подвійному електричному шарі, порівнянна з енергією кванта лазерного випромінювання. Це свідчить про те, що при лазерно-стимульованому процесі електроосадження крім теплового фактору впливу існує і дія лазерного випромінювання на стадії розряду іонів металу, спрямована на збільшення швидкості електроосадження, яка дозволяє зняти гальмування стадії електрохімічного процесу – розряду іонів металу і сприяє збільшенню енергії іонів металу на 11,2 кДж/моль (0,116 еВ/іон) і 18,3 кДж/моль (0,19 еВ/іон) відповідно для нікелю і цинку.

На рис. 3 і 4 наведені залежності швидкості утворення поверхневих зародків від перенапруження кристалізації. Суцільними лініями показані розрахунки швидкості

зародкоутворення за формулою, отриманою на основі класичної теорії Зельдовича [7,8]:

$$J_{st}(t) = A \exp\left[\chi\left(s_c - \frac{a}{\kappa T \chi^{1/3}}\right)\right] = A \exp\left[\chi\left(\frac{zF\eta_{kp}}{0,1RT} - \frac{a}{\kappa T \chi^{1/3}}\right)\right], \quad (3)$$

де A - стала величина ($A = 10^{20}$ м⁻²с⁻¹), s - пересичення χ - число атомів у критичному зародку, z - валентність розряджаються іонів, F - стала Фарадея, η - загальне значення перенапруження, R - універсальна газова стала, T - абсолютна температура. Слід зазначити, що, коли $s(t) \rightarrow s_c = \text{const}$, то $J(t) \rightarrow J_{st}(s_c) = \text{const}$.

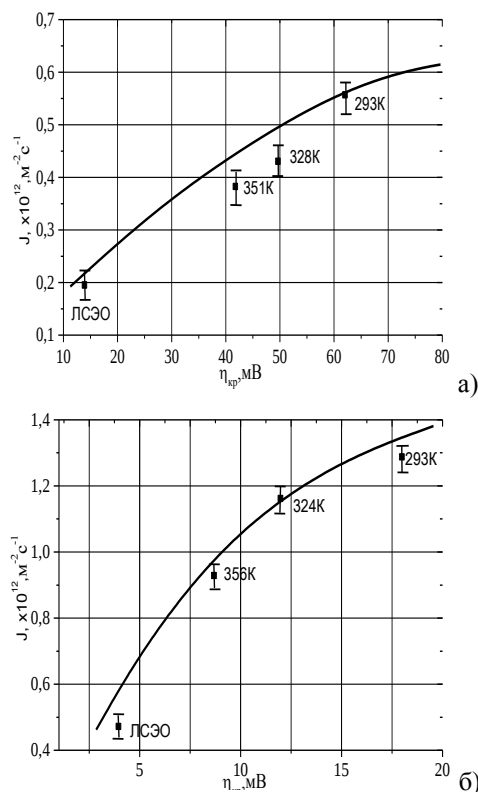


Рис. 3 Гальваностатичний режим. Залежності швидкості утворення поверхневих зародків від кристалізаційного перенапруження: а) нікель, б) цинк

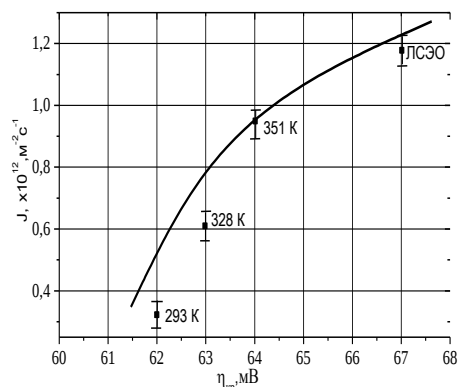


Рис. 4 Потенціостатичний режим. Залежність швидкості утворення поверхневих зародків нікелю від кристалізаційного перенапруження

Для експериментальної перевірки отриманих результатів теоретичних розрахунків було отримано вираз:

$$J_{\text{эк}} = \frac{8jk \cdot BTM}{\pi L^3 \rho}, \quad (4)$$

де j - середня густина струму; k - електрохімічний еквівалент; ρ - густина металу, що осаджується, ВСМ - вихід металу за струмом.

При оцінці швидкості зародкоутворення зроблено припущення, що при електрокристалізації з кожного критичного зародка виростає кристаліт. Для визначення розмірів кристалітів були отримані фотографії торцевих шліфів нікелевих та цинкових покриттів. З даних залежностей видно, що при гальваностатичному ЛСЕО швидкість зародкоутворення менше в порівнянні з режимом електроосадження на постійному струмі без лазерного опромінення, що пов'язано зі зміщенням потенціалу в електропозитивну область при гальваностатичному режимі електроосадження і зменшенням перенапруження кристалізації (рис. 1 і 2). При лазерно-стимульованому потенціостатичному режимі електроосадження нікелю спостерігається збільшення густини струму, значення якого при нормуванні на режим осадження при постійному струмі без лазерного опромінення відповідає більш від'ємному значенню катодного потенціалу (рис. 1), що пояснює збільшення швидкості зародкоутворення.

Дослідження швидкості росту зародків при гальваностатичному режимі електроосадження показали, що при переході від режиму осадження на постійному струмі без лазерного опромінення до лазерно-стимульованого режиму електроосадження спостерігається збільшення швидкості росту кристалітів нікелю і цинку відповідно від $0,11 \cdot 10^{-8}$ м/с до $0,15 \cdot 10^{-8}$ м/с і від $0,42 \cdot 10^{-8}$ м/с до $0,54 \cdot 10^{-8}$ м/с, що пов'язано зі зменшенням загального катодного перенапруження від 0,62 В до 0,14 В для нікелю і від 0,18 В до 0,04 В для цинку і збільшенням ВСМ відповідно від 63 % до 86 % і от 88 % до 95 %, при цьому формується більш крупнокристалічна структура. Для розрахунку швидкості росту поверхневих зародків при потенціостатичному режимі було отримано вираз, виведення якого засноване на механізмі прямого приєднання ад-атомів в утворений зародок:

$$v_p = v_0 \cdot \exp\left[-\frac{\alpha z F (E - E_0)}{RT}\right], \quad (5)$$

де q - заряд іонів, що складають критичний зародок, v_0 - швидкість росту зародків при рівноважному потенціалі ($v_0 = j_0 V / q$, де V - об'єм критичного зародка

З результатів розрахунків (рис. 5) слідує, що при ЛСЕО нікелевих покриттів швидкість росту кристалітів значно перевищує швидкість росту при постійному струмі без лазерного опромінюванні, що пояснюється збільшенням енергії розряджаються іонів металу (табл. 1) при цьому формується більш мілкокристалічна структура.

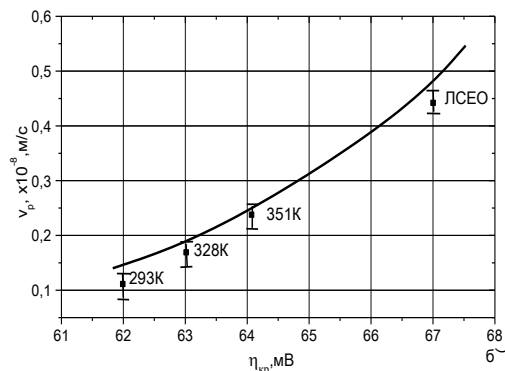


Рис. 5 Потенціостатичний режим. Залежність швидкості росту поверхневих зародків нікелю від кристалізаційного перенапруження

Таким чином, При взаємодії лазерного випромінювання з іонами, що рухаються під дією зовнішнього електричного поля, в приповерхневій області катода відбувається передача додаткової енергії. Збільшення енергії іонів в подвійному електричному шарі дозволяє зняти гальмування стадії розряду. Це впливає на величину катодного пересичення на стадії кристалізації, а отже, на кінетику утворення і зростання зародків нової фази.

ВИСНОВКИ

1. Причиною зменшення швидкості утворення поверхневих зародків нікелю і цинку і формування більш рівноважної структури є зменшення перенапруження кристалізації (катодного пересичення на стадії кристалізації) від 62 мВ до 14 мВ для нікелю і від 18 мВ до 4 мВ для цинку при лазерному стимулюванні у гальваностатичних умовах.
2. Відмінною особливістю процесу електроосадження при потенціостатичному ЛСЕО є більша нерівноважність в стадії кристалізації і в процесі росту плівок нікелю, що пов'язано зі збільшенням загального катодного перенапруження від 0,62 В до 0,67 В в порівнянні з режимом електроосадження за допомогою постійного струму без лазерного опромінювання.

Бібліографічні посилання

- [1]. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Дудкина В.В. Структура никелевых пленок, полученных при

лазерно-стимулированном электроосаждении // *Металлофизика и новейшие технологии*. – **29** (№8). – С.1113-1118 (2007).

[2]. Пат. 8471, 7 Україна, С25D 5/18 Спосіб лазерно-стимульованого електролітичного осадження багаточастотних сплавів нікель-фосфор / Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В., Краєва В.С., Гулівець О.М., Ганіч Р.П., Герасименко Д.В., Баскевич О.С.; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – заяв. 06.12.2004; опубл. 15.08.2005, бюл. №8.

[3]. В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина Лазерно-стимулированное электроосаждение цинковых покрытий//*Ремонт. Восстановление. Модернизация*. (№2). –С. 30-33 (2008).

[4]. Заблудовский В.А., Дудкина В.В. Структура и свойства никелевых пленок электроосажденных при лазерно-стимулированном потенциостатическом режиме // *Металлофизика и новейшие технологии*. – **34** (№1). – С. 77-86 (2012).

[5]. Заблудовский В.А., Дудкина В.В. Влияние лазерного излучения на формирование структуры никелевых покрытий осажденных при потенциостатическом режиме // *Материалы V Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро - и наноструктур»*. . – **2**.– С. 369-370 (2011).

[6]. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. *Импульсный электролиз*.: Наукова думка, К. 168с (1989).

[7]. Кристиан Дж. *Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория*. Мир, М. 806 с. (1978).

[8]. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе // *Физика и химия обработки материалов*. (№2). - С.59-62 (2001).

Таблица 1 Енергія кванта лазерного випромінювання і складові енергії іонів металу, що розряджаються.

Рис.1 Вольт-амперні залежності, отримані у сульфатному електроліті нікелювання: 1- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda=10,6$ мкм, $\omega=3,2 \cdot 10^5$ Вт/м²); при постійному струмі: 2- T=351 К, 3- T=293 К.

Рис.2 Вольт-амперні залежності, отримані у сульфатному електроліті цинкування: 1- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda=694$ нм, $\omega=70 \cdot 10^7$ Вт/м²); при постійному струмі: 2 - T=356 К, 3- T=293 К.

Рис. 3 Гальваностатичний режим. Залежності швидкості утворення поверхневих зародків від кристалізаційного перенапруження: а) нікель, б) цинк

Рис. 4 Потенціостатичний режим. Залежність швидкості росту поверхневих зародків нікелю від кристалізаційного перенапруження

Табл. 1

Енергія кванта лазерного випромінювання і складові енергії іонів металу, що розряджаються

Розчин електроліту	T, К	ω , Вт/м ²	W_e , кДж/моль (еВ/іон)	W_T , кДж/моль (еВ/іон)	ΔW , кДж/моль (еВ/іон)	W_γ , еВ
нікель	351	$3,2 \cdot 10^5$	17,4 (0,18)	32,2 (0,33)	11,2 (0,116)	0,117
цинк	356	$70 \cdot 10^7$	13,5 (0,14)	6,7 (0,07)	18,3 (0,19)	1,79

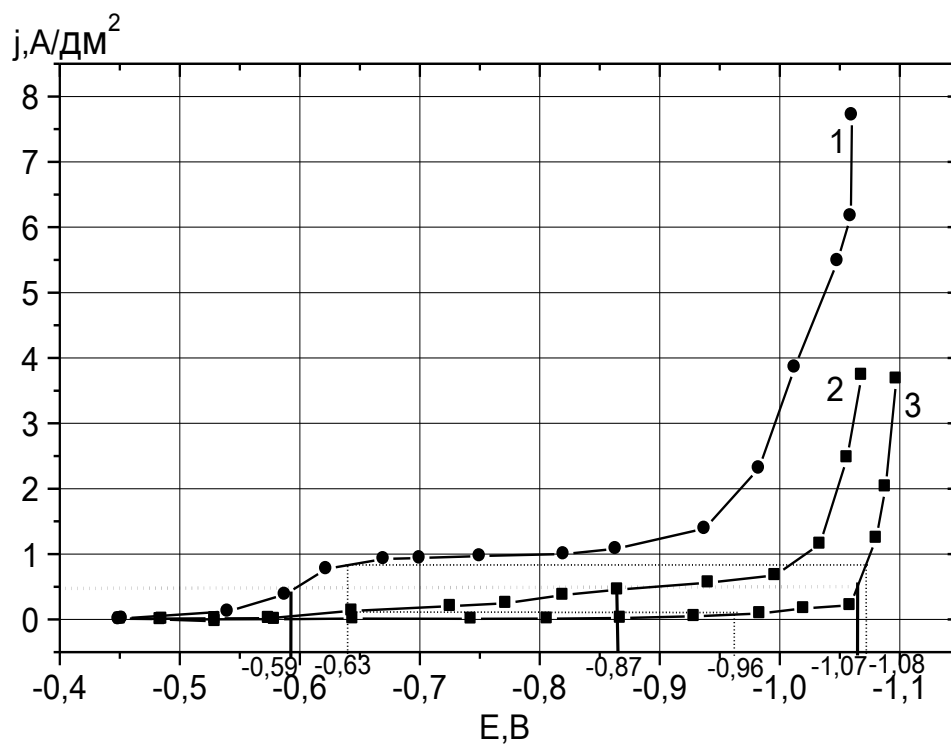


Рис.1 Вольт-амперні залежності, отримані у сульфатному електроліті нікелювання: 1- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda=10,6$ мкм, $\omega=3,2 \cdot 10^5$ Вт/м²); при постійному струмі: 2- T=351 K, 3- T=293 K.

В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електрокристалізації плівок нікелю і цинку

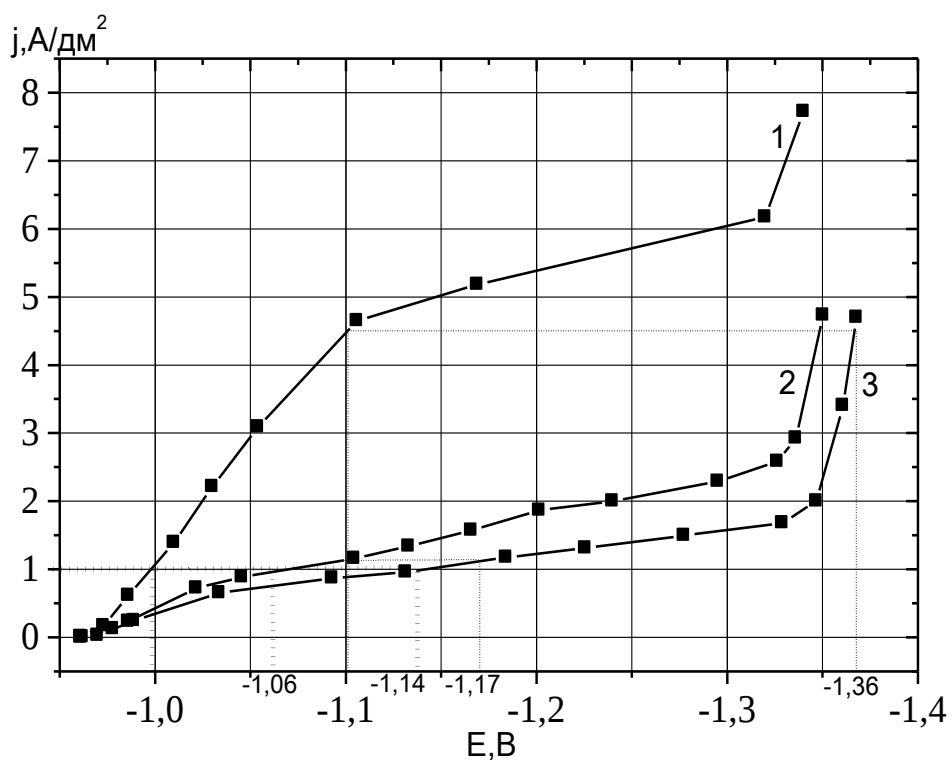
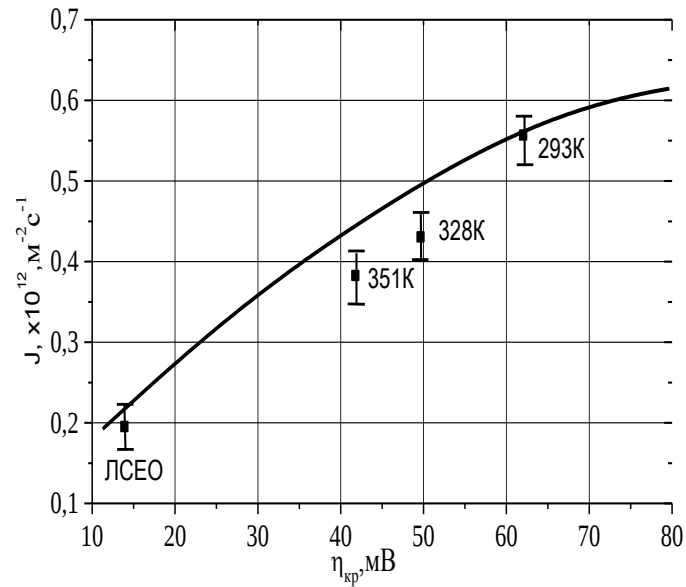
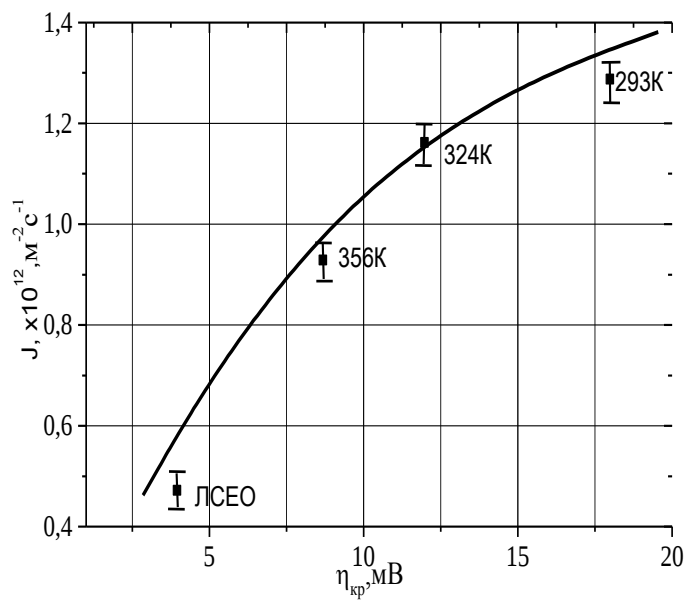


Рис.2 Вольт-амперні залежності, отримані у сульфатному електроліті цинкування: 1- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda=694$ нм, $\omega=70 \cdot 10^7$ Вт/м²); при постійному струмі: 2 - T=356 K, 3- T=293 K.

В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електрокристалізації плівок нікелю і цинку



а)



б)

Рис. 3 Гальваностатичний режим. Залежності швидкості утворення поверхневих зародків від кристалізаційного перенапруження: а) нікель, б) цинк

В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електрокристалізації плівок нікелю і цинку

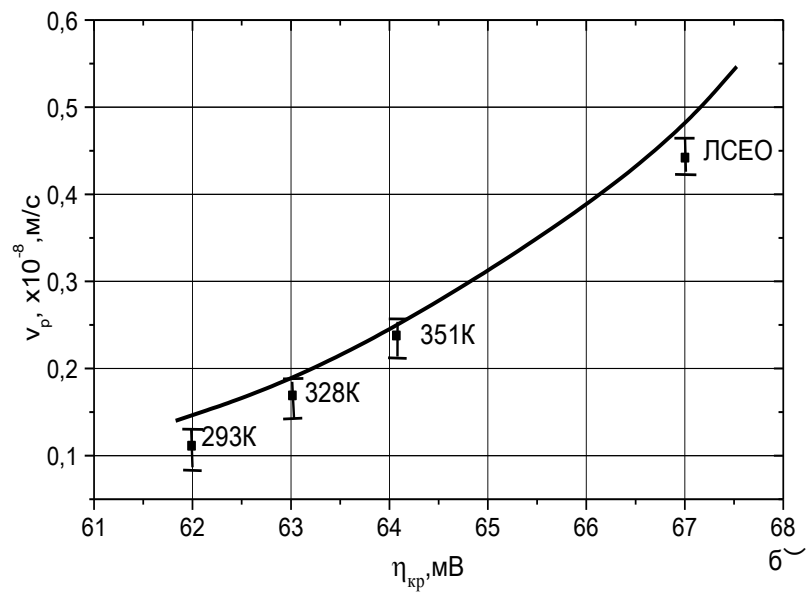


Рис. 4 Потенціостатичний режим. Залежність швидкості росту поверхневих зародків нікелю від кристалізаційного перенапруження
В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електрокристалізації плівок нікелю і цинку