

УДК 669.017

В.М. Козлов, В.П. Хлыщев, В.Н. Тимошенко

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАДИИ НЕКОГЕРЕНТНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Используя модель некогерентного зародыша, проведен термодинамический анализ возникновения разориентированных зародышей, инициирующих образования высокоугловых границ в электроосажденных металлах. На примере цинка проанализировано влияние кристаллизационного перенапряжения на относительную вероятность некогерентного зародышеобразования. Теоретические результаты сопоставлены с экспериментальными данными структурных исследований цинковых гальванопокрытий, осажденных на базисную грань собственного монокристалла.

Введение

В наших работах [1–3] на основе обобщения структурных экспериментальных данных, полученных при исследовании электроосажденных металлов с разным типом кристаллической решетки, было высказано предположение, что механизм образования основной массы кристаллических несовершенств двумерного типа в электролитических покрытиях (высокоугловых, дислокационных и двойниковых границ) носит универсальный характер и связан со стадией некогерентного зародышеобразования.

Впервые модель некогерентного зародыша была использована Р. Керном в разработанной им теории возникновения двойников роста, как одного из видов структурных дефектов в металлах с ГЦК кристаллической решеткой [4]. Было принято во внимание, что одним из элементарных актов кристаллизации ГЦК металлов является процесс образования двумерных зародышей на гранях растущего кристалла, в частности на плотно-упакованных гранях (111). При этом предполагалось, что некоторые из зародышей с определенной степенью вероятности попадают в "ошибочное" двойниковое положение. Последующий рост таких зародышей приводит к возникновению двойников роста в закристаллизованной металлической фазе. Исходя из этих положений, был проведен термодинамический анализ стадии образования двумерных зародышей с двойнико-

вой ориентацией.

Механизм образования двойников роста, предложенный Р. Керном, получил дальнейшее развитие в трудах Н. Пангарова, который провел детальное теоретическое исследование влияния некоторых факторов, контролирующих процесс электрокристаллизации металлов, на вероятность возникновения двойников роста в электролитических осадках металлов с ГЦК решеткой [5].

Следует подчеркнуть, что в ряду кристаллических несовершенств, присутствующих в гальванопокрытиях с любым типом кристаллической решетки, особое место занимают высокоугловые границы, определяющие размер и форму зерен электролитических осадков, от которых существенно зависят многие физико-механические и химические свойства покрытий. Поэтому теоретический анализ механизма возникновения высокоугловых (межзеренных) границ в гальванопокрытиях на основе модели некогерентного зародыша представляется весьма актуальным.

Целью данной работы было проведение теоретического анализа стадии некогерентного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов применительно к возникновению высокоугловых границ в гальванических покрытиях и экспериментальная проверка полученных закономерностей на примере электролитического цинка, осажденного на поверхность собственного монокристалла.

© В.М. Козлов, В.П. Хлыщев, В.Н. Тимошенко, 2013

Экспериментальная часть

Объектом экспериментального исследования были электролитические покрытия цинка, осажденные на базисную грань (0001) цинкового монокристалла. Монокристаллы цинка, имевшие цилиндрическую форму диаметром 8 мм, были приготовлены из цинка чистотой 99,99% методом Бриджмена и Стокбаргера. Из данного монокристалла при температуре жидкого азота методом механического скалывания по базисной грани были подготовлены образцы монокристалла цинка в виде дисков толщиной 2–3 мм.

Непосредственно перед электролитическим осаждением поверхность монокристаллов цинка подвергалась анодной обработке. Нанесение цинковых покрытий проводилось в потенциостатических условиях при перенапряжениях от 0,02 до 0,08 вольта из высококонцентрированного сульфатно-кислого раствора ($t=25^{\circ}\text{C}$) при механическом перемешивании. Толщина электроосажденных слоев цинка составляла 10–15 мкм.

Цинковые покрытия исследовались методом съемки рентгеновских обратных лауэграмм (эпиграмм). Кроме того, методом оптической микроскопии исследовалась морфология поверхности роста осажденных слоев цинка.

Результаты и их обсуждение

Образование высокоугловых границ в электролитических осадках связано с процессом некогерентного зародышеобразования, то есть предполагается, что при электрокристаллизации металлов, наряду с образованием зародышей, попадающих в кристаллографически правильное (нормальное) положение, возникают некогерентные зародыши, разориентированные на угол φ относительно оси, перпендикулярной рассматриваемой грани (рис. 1). Последующий рост некогерентных зародышей приводит к возникновению в гальванопокрытиях двумерных кристаллических несовершенств того или иного типа. Так как нами исследуется механизм возникновения высокоугловых границ, проведем термодинамический анализ образования двумерных некогерентных зародышей с относительно высоким углом разориентировки [3]. При нахождении работы образования такого зародыша необходимо учесть избыточную свободную энергию E , обусловленную его разориентацией. Тогда можно принять:

$$E = S \cdot \gamma, \tag{1}$$

где S – площадь контакта зародыша с поверхностью грани подложки; γ – удельная свободная энергия некогерентной связи между зародышем и собственной кристаллической гранью.

В первом приближении величину g можно приравнять удельной свободной энергии высокоугловой границы γ_0 . Согласно теории дислокаций величину γ_0 для каждого металла можно оце-

нить по уравнению Рида-Шоккли [6], используя значения межатомного расстояния и упругих констант металла.

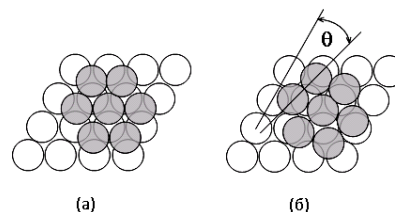


Рис. 1. Схема двумерного зародыша из семи атомов на плотноупакованной грани в нормальном (а) и разориентированном (б) положениях. (θ – угол разориентировки некогерентного зародыша)

С учетом вышесказанного, выражение для свободной энергии Гиббса образования некогерентного зародыша рассматриваемого типа, имеющего форму диска радиусом R и высотой H , будет иметь следующий вид:

$$\Delta G = -\frac{\pi R^2 H}{V} z e_0 \Delta \varphi + 2\pi R \chi + \pi R^2 \gamma_0, \tag{2}$$

где z – зарядовое число, e_0 – элементарный электрический заряд, $\Delta \varphi$ – абсолютное значение кристаллизационного перенапряжения, V – объем атома, χ – удельная краевая энергия зародыша.

Зависимость ΔG от R носит экстремальный характер. Поэтому, приравнявая выражение $\frac{d(\Delta G)}{dR}$ нулю, найдем радиус критического зародыша, а после его подстановки в равенство (2) получим следующее выражение для работы образования критического некогерентного зародыша:

$$A_{\text{нк}} = \frac{\pi \chi^2 (V/H)}{z e_0 \Delta \varphi - \gamma_0 (V/H)}. \tag{3}$$

Приняв $\gamma_0 = 0$ в равенстве (3), получим работу образования критического нормального (неразориентированного) зародыша:

$$A_0 = \frac{\pi \chi^2 (V/H)}{z e_0 \Delta \varphi}. \tag{4}$$

Из равенства (3) следует, что образование некогерентных зародышей рассматриваемого типа возможно только при перенапряжениях, превышающих некоторое критическое значение:

$$\Delta \varphi_{\text{кр}} = \frac{\gamma_0 (V/H)}{z e_0}. \tag{5}$$

По формуле (5) было вычислено значение $\Delta \varphi_{\text{кр}}$ применительно к электроосаждению цинка, которое оказалось равным 0,03 В, а по формулам (3) и (4) были рассчитаны значения $A_{\text{нк}}$ и A_0 в зависимости от величины перенапряжения $\Delta \varphi$.

Полученные результаты графически представлены на рис. 2.

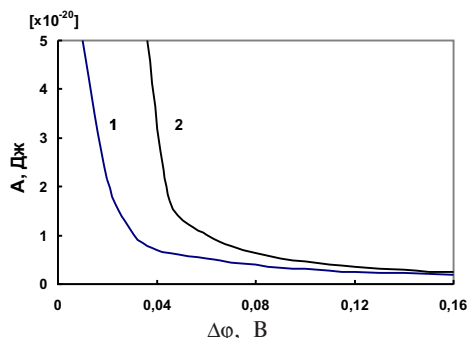


Рис. 2. Влияние кристаллизационного перенапряжения на работу образования нормального (график 1) и некогерентного (график 2) зародышей при электроосаждении цинка

Видно, что при относительно низких перенапряжениях $A_{нк} \gg A_o$, но с ростом $\Delta\phi$ значения работ образования некогерентных и нормальных зародышей быстро сближаются.

Исходя из вероятностного характера процесса зародышеобразования, введем понятие относительной вероятности возникновения некогерентных зародышей:

$$W = \frac{W_{нк}}{W_o}, \quad (6)$$

где $W_{нк}$ – вероятность образования некогерентных зародышей, которая пропорциональна $\exp(-A_{нк}/kT)$; W_o – вероятность образования нормальных зародышей, которая пропорциональна $\exp(-A_o/kT)$ [7]. Таким образом, относительная вероятность образования некогерентных зародышей рассматриваемого типа определяется разностью работ $A_{нк} - A_o$ согласно следующего равенства:

$$W = \exp\left(-\frac{A_{нк} - A_o}{kT}\right). \quad (7)$$

Используя значения $A_{нк}$ и A_o для электролитического цинка, согласно уравнению (7) была получена зависимость относительной вероятности образования некогерентных зародышей от величины кристаллизационного перенапряжения (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что, начиная с критического перенапряжения, равного 0,03 В, значение W сначала быстро растет с повышением $\Delta\phi$, а затем в диапазоне относительно высоких перенапряжений значение W увеличивается уже не столь значительно.

Исходя из того, что возникновение некогерентных зародышей рассматриваемого типа при их последующем росте инициирует образование высокоугловых межзеренных границ в электролитических осадках, относительную вероятность некогерентного зародышеобразования W можно

связать со средним размером зерен D , который является количественной структурной характеристикой поликристаллических покрытий. Если учесть, что средний размер зерен обратно пропорционален протяженности межзеренных границ в единице объема металла [8], то тогда величина D должна быть обратно пропорциональна вероятности образования некогерентных зародышей рассматриваемого типа.

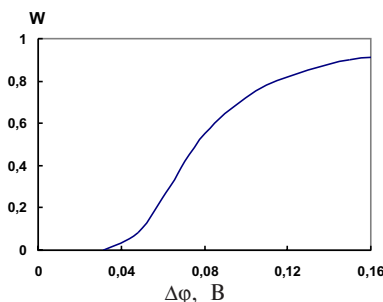


Рис. 3. Влияние кристаллизационного перенапряжения на относительную вероятность образования некогерентных зародышей при электроосаждении цинка

Учитывая вышесказанное, установленную закономерность влияния кристаллизационного перенапряжения на относительную вероятность образования некогерентных зародышей цинка (рис. 3) рассмотрим с точки зрения структурного фактора цинковых покрытий. Будем предполагать, что электролитическое осаждение цинка проводится на грань собственного монокристалла, например, на базисная грань (0001) при различных значениях кристаллизационного перенапряжения.

Согласно нашим данным значение W равно нулю при всех перенапряжениях, меньших 0,03 В (рис. 3). Это означает, что при относительно малых значениях кристаллизационного перенапряжения должен происходить эпитаксиальный рост электроосаждаемых слоев цинка без образования высокоугловых границ, то есть цинковые покрытия должны иметь монокристаллическую структуру. Образование же поликристаллической структуры цинковых покрытий должно происходить при значениях $\Delta\phi$, превышающих 0,03 В. Причем, по мере увеличения кристаллизационного перенапряжения величина среднего размера зерен электролитических осадков цинка должна уменьшаться.

Для проверки полученных теоретических результатов было проведено экспериментальное исследование влияния величины катодного перенапряжения на структуру электролитических покрытий цинка, осажденных на базисную грань собственного монокристалла.

В результате проведенных исследований было установлено, что осадки цинка, полученные при относительно малых значениях перенапряжения (0,01, 0,02 и 0,03 В), были монокристаллическими,

о чем свидетельствовало, с одной стороны, наличие Лауэ-пятен на рентгеновских эпиграммах (рис. 4,а), с другой – пластинчатый характер морфологии поверхности роста цинковых покрытий (рис. 5,а).

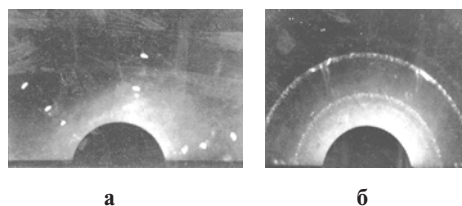


Рис. 4. Обратные лауэграммы электролитического цинка, осажденного на базисную плоскость монокристалла цинка при катодных перенапряжениях, В: а – 0,02; б – 0,04

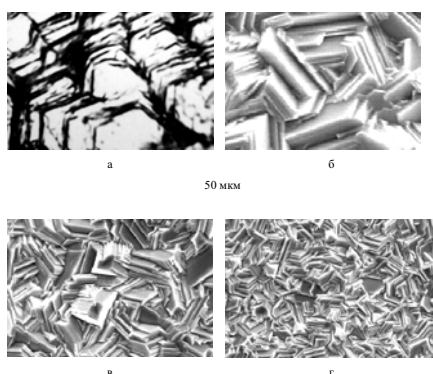


Рис. 5. Оптические микрофотографии поверхности электролитического цинка, осажденного на базисную плоскость монокристалла цинка при катодных перенапряжениях, В: а – 0,02; б – 0,04; в – 0,06; г – 0,08

Также было обнаружено, что цинковые покрытия, нанесенные на базисную грань монокристалла цинка при перенапряжениях, превышающих 0,03 В, имели поликристаллическое строение. Об этом свидетельствовало наличие дебаевских колец на соответствующих эпиграммах (рис. 4,б) и особый характер морфологии поверхности роста электролитических осадков цинка, соответствующий поликристаллической структуре (рис. 5,б–г). Причем, с ростом величины перенапряжения от 0,4 В до 0,8 В средний размер зерен цинковых покрытий существенно уменьшался.

Как известно, кристаллизационное перенапряжение является одной из составляющих общего катодного перенапряжения $\Delta\phi^*$ [7]. Если принять, что с увеличением значения $\Delta\phi^*$ также возрастает величина кристаллизационного перенапряжения [9,10], то, сопоставляя полученные экспериментальные данные с теоретическими результатами, можно отметить, что они находятся в достаточно хорошем согласии с предложенным механизмом образования высокоугловых границ в электролитических осадках.

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ ста-

дии некогерентного зародышеобразования, в результате которого было установлено влияние кристаллизационного перенапряжения на относительную вероятность образования некогерентных зародышей, инициирующих возникновение высокоугловых (межзеренных) границ в гальванопокрытиях, в частности, в электролитических осадках цинка.

2. На основе полученных данных сделано заключение, что в случае электроосаждения цинка на поверхность собственного монокристалла должен наблюдаться эпитаксиальный рост, если величина кристаллизационного перенапряжения $\Delta\phi$ не будет превышать некоторого критического значения. В противном случае электроосажденные слои цинка должны иметь поликристаллическое строение, причем по мере повышения значения $\Delta\phi$ средний размер зерен покрытий должен уменьшаться.

3. Результаты теоретического анализа стадии некогерентного зародышеобразования были подтверждены экспериментальными данными исследования структуры электролитических покрытий цинка, осажденных на базисную грань цинкового монокристалла при разных значениях катодного перенапряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов В.М. О связи дислокационной структуры электроосажденных металлов с некогерентным зародышеобразованием // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – С.1325-1332.
2. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during non-coherent nucleation // J. Crystal Growth. – 1997. – Vol.177. – P.289-295.
3. Козлов В.М., Хлынцев В.П., Тимошенко В.Н. Образование структурных дефектов при электрокристаллизации металлов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 2. – С.191-194.
4. Kern R. Sur la formation des macles de croissance // Bull. Soc. Frans. Miner. Crist. – 1961. – Vol.84. – P.292-311.
5. Pangarov N.A. Twinning Processes in the Electrocrystallization of Face-Centred Cubic Metals // Phys. Stat. Sol. – 1967. – Vol.20. – P.371-377.
6. Рид В.Т. Дислокации в кристаллах. – М.: Иностр. лит., 1957. – 160 с.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1975. – 856 с.
8. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
9. Электроосаждение меди из сернокислого раствора / В.В. Трофименко, В.П. Житник, О.В. Походенко, Ю.М. Лошкарев // Укр. хим. журн. – 1994. – № 2. – С.175-179.
10. Трофименко В.В., Криштон Ю.Г. Особенности стадии разряда при образовании адатомов цинка на пироуглеродном электроде из цинкатоного раствора // Укр. хим. журн. – 2007. – № 8. – С.107-112.

Поступила в редакцию 27.12.2012