

Е.П. Штапенко

Утворення неперервного ряду твердих розчинів у перехідному шарі «підкладка-плівка» при електрокристалізації

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна,
вул. ак. В. Лазаряна, 2, Дніпропетровськ, 49010, Україна*

У статті розглянутий механізм утворення неперервного ряду твердих розчинів у перехідному шарі «підкладка-плівка» при електрокристалізації. У рамках теорії пружності отримано вираз для розрахунку роботи, необхідної для входження адсорбованого атома у кристалічну решітку підкладки.

Ключові слова: електрокристалізація, перехідний шар, енергія адсорбованого атома, потенціал на катоді, теорія пружності.

Стаття поступила до редакції 12.04.2005; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Багато фізичних і хімічних властивостей електроосаджених плівок є структурно чутливими. Відомо [1,2], що на твердість, міцність, магнітні властивості впливає тип кристалічної решітки, розмір кристалітів, кількість дефектів, а на корозійну стійкість і адгезію, більшою мірою, впливає перехідний шар між підкладкою і плівкою, структура якого цілком визначається початковими стадіями кристалізації [3]. У зв'язку з цим вивчення початкових стадій кристалізації становить інтерес, як з теоретичної, так і з практичної сторони.

Крім класичного випадку зародкоутворення при електрокристалізації [4,5], можлива поява нової фази без утворення зародків. Нова фаза продовжує ріст за рахунок утворення неперервного ряду твердих розчинів. Цей механізм можливий для металевих систем, компоненти яких утворюють тверді розчини заміщення.

У даній статті розглянуто можливість утворення твердих розчинів заміщення в перехідному шарі між підкладкою і зростаючою плівкою.

I. Механізм утворення твердого розчину на міжфазній границі

Визначення точного значення енергії, необхідної для вбудовування адсорбованого атома в кристалічну решітку підкладки, є досить важким завданням. На даний час, існує обмежена кількість таких методик. На думку більшості дослідників [6-8], адсорбований атом має енергію $\approx 10kT$. На наш погляд, твердий розчин заміщення може утворитися, коли енергія адсорбованого атома буде більшою за енергію, що необхідна для вбудовування в кристалічні решітки

підкладки, хоча неперервний ряд твердих розчинів може утворюватися і при менших значеннях енергії адсорбованого атома. На малюнку 1 представлений механізм утворення неперервного ряду твердих розчинів. У випадку механізму прямого вбудовування, що спостерігається при великих значеннях катодних перенасичень на фронті кристалізації, адсорбований

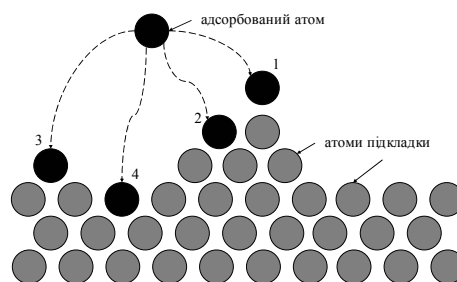


Рис. 1. Місця можливого вбудовування адсорбованих атомів у кристалічну решітку підкладки.

атом може займати чотири основних положення в кристалічних решітках підкладки. Найбільш ймовірними, з енергетичної позиції [9], є положення 2 і 3, потім слідує 1. Для того, щоб адсорбованому атому зайняти положення 4, потрібна найбільша енергія. Хоча всі чотири положення адсорбованого атома відповідають неперервному ряду твердих розчинів, найбільший інтерес викликає положення 4. При розгляді положень, що можуть бути зайняті адсорбованими атомами, необхідно враховувати ступінь пасивації підкладки, що залежить від багатьох факторів,

таких як: склад розчину електроліту, його кислотність, температура, матеріал і структура підкладки. Матеріали підкладок, що використовуються на практиці, піддаються пасивації. Проведені дослідження показали, що пасивна плівка на підкладці в положенні 4 має найменшу товщину й, отже, положення 4 є найбільш ймовірним місцем для вбудовування атома в кристалічну решітку підкладки.

II. Енергія адсорбованого атома

Виникнення нової фази, особливо на поверхні катода з чужорідного металу, пов'язано з великими енергетичними витратами. Для переходу іона з розчину електроліту на поверхню катода, з утворенням кристалічного зародка, необхідна енергія, що у загальному випадку може бути розрахована в такий спосіб:

$$E_0 = E_{oc} + E_{nep} + E_{оиф} + E_{ак} + A_{зар}, \quad (1)$$

де E_0 – повна енергія адсорбованого атома, E_{oc} – енергія десольватації, E_{nep} – енергія переходу, що необхідна для переміщення іона з щільної частини подвійного шару на поверхню катода, $E_{оиф}$ – енергія дифузії адсорбованого атома на поверхні катода, $E_{ак}$ – енергія активації, необхідна для подолання пасивної плівки, $A_{зар}$ – робота утворення зародків. У рамках запропонованого механізму для розрахунку E_0 роботу утворення зародків приймаємо рівну нулю. Для утворення неперервного ряду твердих розчинів адсорбований атом повинен входити в кристалічну решітку підкладки, тобто в даному випадку енергія адсорбованого атома витрачається не на роботу утворення зародка нової фази, а на входження в кристалічну решітку підкладки. У цьому випадку, вираження для повної енергії адсорбованого атома приймає вигляд

$$E_0 = E_{oc} + E_{nep} + E_{оиф} + E_{ак} + A_s \quad (2)$$

де A_s – робота необхідна для входження адсорбованого атома в кристалічну решітку підкладки. Визначення всіх складових вхідних у вираження (2) представляє досить складне завдання, практично не розв'язне.

Повна енергія адсорбованого атома може бути визначена з відомого виразу [1]

$$E_0 = z\eta\eta, \quad (3)$$

де z – валентність іона, що розряджається, елементарний заряд, η – повна перенапряга на катоді. Для визначення складових повної енергії, що входять у вираження (2), розглянемо залежність потенціалу на катоді від часу (мал. 2). У початковий момент часу потенціал на катоді зростає від рівноважного (φ_0) до максимального (φ_{max}), потім спадає до сталого значення (φ_{st}), при якому, безпосередньо, і відбувається ріст плівки. Основною величиною що відповідає за початкові стадії кристалізації, є максимальна перенапряга на катоді, що визначається, як

$$\eta_{max} = \varphi_{max} - \varphi_0. \quad (4)$$

З рисунка видно, що перенапряга на катоді досягає максимуму, а потім спадає до сталого значення, при якому відбувається ріст плівки. Можна припустити, що зверхперенапруження на катоді обумовлено додатковими витратами енергії для утворення нової фази на чужорідній підкладці, у той час, як перенапряга, що установилася, необхідна для: десольватації,

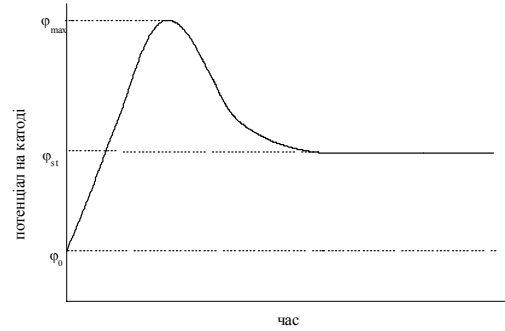


Рис. 2. Залежність потенціалу на катоді від часу.

переміщення іона з щільної частини подвійного шару на поверхню катода, дифузії адсорбованого атома по поверхні катода. Тоді для сталого режиму можна використовувати наступну формулу

$$z\eta_{st} = E_{oc} + E_{nep} + E_{оиф}, \quad (5)$$

де

$$\eta_{st} = \varphi_{st} - \varphi_0 \quad (6)$$

Ця величина може бути визначена із залежності, представленої на мал.2. Тоді перенапруження на катоді, що відповідає тільки за утворення нової фази, може бути визначене

$$\eta_{зар} = \varphi_{max} - \varphi_{st}. \quad (7)$$

Для подвійних систем, у яких підкладка або не пасивується, або пасивна плівка має не значну товщину, роботу для впровадження адсорбованого атома в кристалічну решітку підкладки можна визначити

$$A_s = z\eta_{зар}. \quad (8)$$

III. Робота необхідна для вбудовування атома в кристалічну решітку підкладки

Розглянемо можливість входження адсорбованого атома в кристалічну решітку підкладки, атомні об'єми яких рівні $V_{ад}^0$ і V_{mat}^0 відповідно. Відповідно до моделі не співпадаючих сфер у теорії пружності, запропонованої Мотом і Набарро [10], адсорбований атом розглядається як пружна сфера, поміщена у отвір об'єму V_{mat} в ізотропному пружному континуумі.

Нехай атомні радіуси чистих компонентів рівні $r_{ад}^0$ і r_{mat}^0 , тоді зв'язок між ними визначається наступним виразом

$$r_{ад}^0 = (1 + \varepsilon)r_{mat}^0 \quad (9)$$

де $\varepsilon = \frac{\partial r}{\partial x}$ – відносна швидкість зміни атомного радіуса,

а отже і параметра решітки.

Нехай адсорбований атом вводиться в нескінченний кристал, де його обсяг стає рівним $V_{ад}$, а ефективний радіус

$$r_{ад} = (1 + C_6\varepsilon)r_{mat}^0, \quad (10)$$

де C_6 – коефіцієнт, що визначається з теорії пружності й у даному випадку дорівнює 1.

Енергія деформації всієї системи складається із суми енергій деформацій матриці й адсорбованого

атома і дорівнює

$$A_s = W_{mat} + W_{ad}, \quad (11)$$

де [11]

$$W_{mat} = 6 \mu_{mat} C_6^2 \varepsilon^2 V_{ad},$$

$$W_{ad} = 9 V_{ad} K_{ad} (C_6 - 1)^2 \varepsilon^2 / 2. \quad (12)$$

де μ_{mat} – модуль зрушення матриці, K_{ad} – ефективний модуль стискування адсорбованого атома. Підставляючи (12) у (11) одержуємо

$$W_s = 6 \mu_{mat} C_6 \varepsilon^2 V_{ad}, \quad (13)$$

враховуючи, що [11]

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{3V_{ad}}, \quad (14)$$

де ΔV – різниця атомних об'ємів матриці й адсорбованого атома і з урахуванням (10) рівна

$$\Delta v = V_{ad}^0 - V_{mat}^0 = 4\pi\varepsilon (r_{mat}^0)^3. \quad (15)$$

Підставляючи вираження (14) з урахуванням (15) у (13), нами було отримане вираження, що дозволяє знайти енергію необхідну для входження адсорбованого атома в кристалічну решітку підкладки

$$A_s = 8\pi\mu_{mat} \left(\frac{r_{ad}^0}{r_{mat}^0} - 1 \right)^2 r_{mat}^3. \quad (16)$$

Формула (16) дозволяє розрахувати роботу необхідну для входження адсорбованого атома в

кристалічну решітку матриці.

Обговорення і висновки

Розрахунок роботи, необхідної для входження адсорбованого атома у кристалічну решітку підкладки, розрахованої за формулою (16), що складає для системи Cu-Ni, порядку $0,2 \cdot 10^{-20}$ Дж, та порівняння її з роботою, розрахованої за формулою (8) (порядку $3,2 \cdot 10^{-20}$ Дж), дозволяє зробити висновок про справедливості запропонованого механізму.

Аналіз вираження (16) показує, що при рівності радіусів адсорбованого атома й атома матриці-підкладки, робота A_s стає рівної нулю. Це відповідає випадку, коли вся підкладка покривається шаром нової фази і процес входження адсорбованих атомів у кристалічну решітку підкладки припиняється. При цьому потенціал катода досягає сталого значення при якому відбувається ріст нової фази.

Автор висловлює подяку професору В.О. Заблудовському за корисні поради та критичні зауваження що до даної роботи.

Штапенко Е.П. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики.

- [1] Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. *Импульсный электролиз*. Наукова думка, К. 168 с. (1989).
- [2] В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. *Структура электролитических покрытий*. Металлургия, М. 135 с. (1989).
- [3] Г. Шульце. *Металлофизика* / Пер. с нем. Мир, М. 503 с. (1971).
- [4] А.Н. Барабошкин, В.А. Исаев, В.Н. Чеботин. Зарождение кристаллов в гальваностатическом режиме, математическое моделирование // *Электрохимия*, **17**(4), сс. 483-487 (1981).
- [5] В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин. Скорость электролитического зародышеобразования, лимитируемая диффузией или миграцией // *Электрохимия*, **22**(7), сс. 996-998 (1986).
- [6] В.В. Трофименко, Ю.М. Лощкарев, В.С.Коваленко. О разделении перенапряжения кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании // *Докл. АН СССР*, **227**(5), сс. 1181-1184 (1976).
- [7] В.А. Заблудовский, Н.А. Костин. Влияние дефектов кристаллической решетки на величину стационарного потенциала никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе // *Труды III Укр. респ. конф. по электрохимии*. Наукова думка, К. сс. 59-60 (1980).
- [8] В.А. Заблудовский, Н.А. Костин. Перенапряжение кристаллизации при электролизе импульсным током сверхвысоких амплитуд // *Докл. АН УССР. Сер. Б*, (2), сс. 42-45 (1985).
- [9] Я.Б. Зельдович. Кинетика зародышеобразования // *ЖЭТФ*, (12), сс. 525-532 (1942).
- [10] N.F. Mott, F.R.N. Nabarro *Proc. Phys. Soc.* 52, 86 (1940).
- [11] Дж. Кристиан. *Теория превращений в металлах и сплавах: Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория* / Пер. с англ. Мир, М. 806 с. (1978).

E.Ph. Shtapenko

Of Derivation of a Continuous Number of Hard Solutions in Transition Bed «Substrate "- Film" Surveyed at an Electrocrystallization

*Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Acad. Lazaryana
2 Acad. Lazaryana St, 49010, Dnipropetrovs'k, Ukraine*

In paper the mechanism of derivation of a continuous number of hard solutions in transition bed «substrate "- film" surveyed at an electrocrystallization. Within the framework of the theory of elasticity is obtained expressions for calculation of operation necessary for implantation of an adatom in a crystal lattice of a substrate.