

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА

*Казанский государственный медицинский университет,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Татарстан, Россия*

Начальные стадии осаждения металлов при электролизе играют важную роль в создании определенной структуры осадка, его связи с основой и в формировании композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В предлагаемой работе рассматривается влияние режимов электролиза на начальные стадии электрокристаллизации цинка на грани (0001) соответствующего монокристаллического электрода.

Осаждение цинка проводилось из электролита состава: 0,2 М ZnSO₄+0,5 М Na₂SO₄, pH=5,5, при плотности тока $i_{k.ср.}=0,5$ А/дм².

Перед осаждением монокристаллические электроды-подложки подвергались химической полировке в растворе состава, (г/л): Na₂Cr₂O₇ – 200; H₂SO₄ – 1,0, при $t=20^{\circ}\text{C}$ путем чередующихся циклов погружения на 10-15 секунд с последующей интенсивной водной промывкой.

Морфология осадков исследовалась растровым электронным микроскопом РЭМ-200.

В условиях постоянного тока наблюдается электроосаждение цинка в виде кристаллов одинаковых размеров, произвольно ориентированных на поверхности монокристаллического катода (рис. 1,а). Электролиз на периодическом токе со значением β – (соотношения токов максимума в катодный и анодный полупериоды) $\beta = I_m^K / I_m^a = 2$ приводит к растворению пассивной бихроматной пленки цинка в анодный полупериод и формированию сплошного покрытия (рис. 1,б).

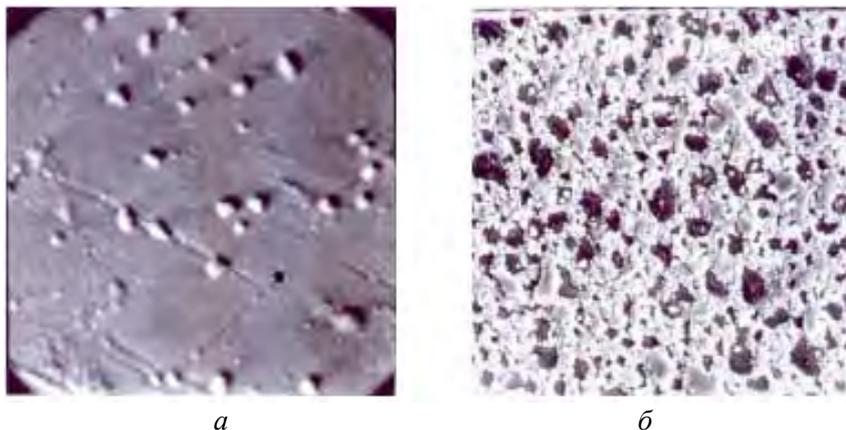


Рис. 1. Начальные стадии электрокристаллизации цинка: а – постоянный ток; б – импульсный ток с $\beta=2$; $\tau=5$ мин.

Наряду с этим, при $\beta=5$ наблюдается тенденция к росту отдельных кристаллов с распространением зон исключения зарождения (рис. 2,а,б). По-видимому, рост кристаллов в этих случаях определяется стадией поверхностной диффузии атомов. Как видно из рисунков, поверхность имеет значительное количество выступов, небольших террас, микрокристаллов. На микроскопическом уровне отчетливо видна неоднородность структуры поверхности. Из-за затрудненности поверхностной диффузии можно ожидать различные типы положений поверхностных атомов, отличающихся количеством ближайших соседей, что проявляется в структуре и морфологии осадков.

Появление так называемых зон исключения зарождения [1] обусловлено снижением перенапряжения вблизи растущего зародыша вследствие увеличения локальной плотности тока. По истечении некоторого периода эти зоны распространяются на всю поверхность, ограничивая тем самым процесс зародышеобразования. Дело в том, что для выделения и дальнейшего роста кристаллов необходимы поверхностные дефекты. По мере протекания процесса оседания по краям дислокаций и террас наступает время, когда более низкая терраса заполняется полностью. На этой стадии поверхностных дефектов практически нет, и рост кристаллов приостанавливается. В общем случае и активные центры, и зоны исключения зарождения ответственны за насыщение поверхности катода зародышами во времени.

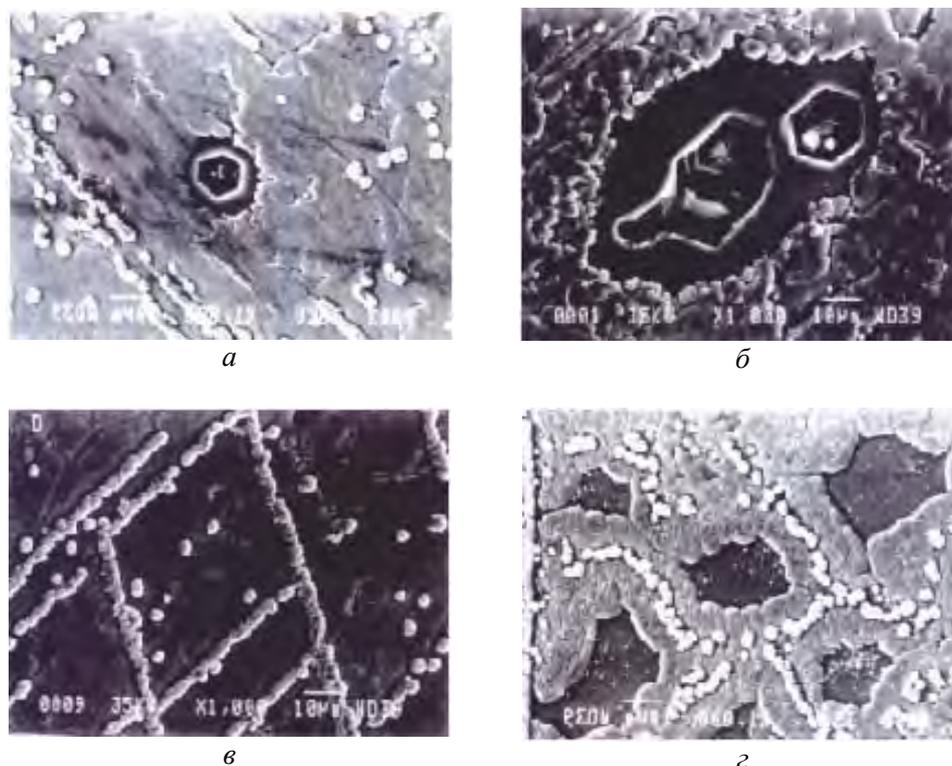


Рис. 2. Формирование осадков цинка на грани (0001), $\beta=5$; а – $\tau=5$ мин; б – $\tau=10$ мин; в – $\tau=5$ мин; г – $\tau=10$ мин.

Следовательно, активные центры (дефектные участки, места дислокаций, террасы и т.д.), стимулируя зародышеобразование, одновременно способствуют завершению этого процесса, поскольку образование и рост зародышей обязательно сопровождается возникновением и развитием зон исключения зародышеобразования (рис. 2, в, г).

Следует отметить наблюдающееся искажение форм кристаллов, что свидетельствует об их определенной ориентации в соответствии с параметрами периодического тока. Форма крупных кристаллов обусловлена неодинаковой скоростью роста отдельных граней монокристалла цинка. При больших значениях обратной составляющей периодического тока, наблюдается формирование крупнокристаллических текстурированных отложений цинка, что подтверждается экспериментально (рис. 3). На этом рисунке видно, также, что зоны исключения зарождения сохраняются вокруг довольно крупных растущих кристаллов цинка.

Возможно, следует говорить не только о зонах исключения зарождения, но и о зонах преимущественного растворения микрзародышей вблизи растущего кристалла. Образующийся зародыш – микрокристалл обладает большей кривизной по сравнению с плоскостью или гранями относительно крупного растущего кристалла. Поэтому такие микрокристаллы обладают избыточной энергией и имеют тенденцию к исчезновению. Процесс растворения микрокристаллов вблизи растущего макрокристалла может быть обусловлен диффузионными процессами и появлением концентрационной поляризации на границе растущий кристалл-электролит.

Следует отметить, что при достаточно длительном электролизе наблюдается сплошное покрытие поверхности металла поликристаллическими осадками. Фактически происходит сращи-

вание множества образующихся зародышей – кристаллов. С позиций общих представлений кинетики топохимических реакций [3] поверхностные реакции с образованием новой фазы зависят от многих причин, но в первую очередь от закона образования сферических ядер кристаллизации и от закона роста ядер. В общем случае можно ожидать процессы роста ядер с их дальнейшим перекрыванием и рост числа ядер также с их дальнейшим перекрыванием. Очевидно, на эти процессы оказывает существенное влияние также и характер периодического тока.



Рис. 3. Формирование кристалла цинка в зоне исключения зародыша.

Равномерное выделение и рост кристаллов цинка по поверхности электрода при известных значениях поляризующего тока даже в плане схематического захвата дисперсных частиц из электролитов-суспензий при получении композиционных электрохимических покрытий предопределяет равномерное их распределение на поверхности растущего осадка [2].

В связи с этим интересно проследить дальнейшее влияние форм тока на образование структуры цинковых покрытий и КЭП на его основе в течение более длительного времени осаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Markov J.* Saturation Nickelous Density in the Electrodeposition of Metals on to Inert Electrodes. *Thin Solid Films.* 1976. V. 35. P. 11–20.
2. *Абдуллин И.А., Головин В.А.* Особенности формирования КЭП в режимах периодического тока с обратной составляющей // *Электронная обработка материалов.* 1989. № 2. С. 16–17.
3. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М., 1976.

Поступила 20.06.2001

Summary

The effect of electrolysis modes on the initial stages of zinc electrocrystallisation at the (0001) facet of a corresponding monocrystal electrode is considered.