

О.Б. Гирин, В.П. Хлынецв

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ

*Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, Днепропетровск, 49005, Украина
Национальная металлургическая академия Украины,
пр. Гагарина, 4, Днепропетровск, 49635, Украина*

В работах [1–3] было установлено, что металлы при электроосаждении кристаллизуются из переохлажденной металлической жидкой фазы, образующейся на катоде. Как указывается в книге [4], приоритет в получении данного научного результата принадлежит авторам работ [1–3]. В этой книге, в частности, отмечается, что “исследуя дифракцию рентгеновских лучей, рассеянных металлами непосредственно в процессе их электролитического осаждения, Гирин и Воробьев пришли к нетрадиционному заключению, что металлы при электрокристаллизации проходят стадию жидкого состояния. Это необыкновенное явление было впоследствии подтверждено с использованием методов полевой ионной микроскопии и дифференциального термического анализа. Далее в этой же книге подчеркивается, что вышеуказанные авторы “разработали новый подход к объяснению формирования структуры электроосажденных металлов”. Основы этого подхода были заложены в работах [5–7], в которых был рассмотрен механизм электрокристаллизации металлов с участием металлической жидкой фазы. Данная работа является продолжением цикла исследований по обоснованию и подтверждению обнаруженной стадии электрокристаллизации металлов.

Если предположить, что электроосаждаемые металлы кристаллизуются из переохлажденной металлической жидкости, то следует ожидать неравномерного образования и роста электроосадков на поверхности катода. Действительно, многочисленные данные [8–10] свидетельствуют о том, что формирование и рост электроосадков на поверхности катода происходит крайне неравномерно, характеризуясь возникновением и развитием в локальных местах катода отдельных “островков”. Неравномерный рост таких “островков”, хаотичное прекращение роста, образование их в других местах катода и возобновление роста ранее образованных “островков” можно объяснить, исходя из того, что промежуточное жидкое состояние электроосаждаемых металлов обусловлено очень быстрым (взрывным) характером их выделения вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов.

Как известно, характерной особенностью цепных реакций является взаимосвязанность элементарных актов, когда происшедший акт вызывает один или несколько других. Во всякой цепной реакции процесс развивается вследствие образования неустойчивых промежуточных продуктов (валентно ненасыщенных атомов или радикалов), называемых активными центрами, которые стимулируют протекание других актов реакции. Для цепных реакций характерны три следующие стадии: 1) зарождение реакции вследствие возникновения активных центров, 2) быстрое (взрывное) развитие реакции и 3) прекращение реакции вследствие исчерпания активных центров [11, 12].

Реакция электрохимического образования атомов обычно носит многостадийный характер [3]. При этом некоторые стадии реакции требуют энергии активации. Поэтому образующиеся на катоде или в непосредственной близости от его поверхности атомы электроосаждаемого металла обладают повышенной энергией и находятся в возбужденном состоянии, характеризующемся тем, что электроны в них находятся на более высоких энергетических уровнях. Время жизни таких возбуж-

денных атомов составляет порядка 10^{-8} с, передача окружающим атомам избытка кинетической энергии требует примерно такого же времени.

Образующиеся возбужденные атомы, являясь активными центрами, стимулируют протекание других актов реакции, и процесс электрохимического образования атомов приобретает черты цепной реакции. Скорость протекания такой реакции значительно превышает скорость возможной диффузии атомов осаждаемого металла по поверхности катода. Поэтому при электроосаждении металла на катоде в результате цепной реакции лавинообразно возникают атомы, не имеющие дальнего порядка в их расположении.

Кинетические уравнения, описывающие цепную реакцию электрохимического образования атомов, можно представить в виде

$$\frac{dN}{d\tau} = Q - \alpha \cdot N \cdot n_1, \quad (1)$$

$$\frac{dn_1}{d\tau} = \alpha \cdot N \cdot n_1 - \beta \cdot n_1, \quad (2)$$

$$\frac{dn}{d\tau} = \beta \cdot n_1 - \gamma \cdot n, \quad (3)$$

где N – количество ионов, приходящихся на единицу площади двойного электрического слоя электролита; Q – плотность потока ионов из объема электролита в двойной электрический слой, пропорциональная плотности тока; n_1 – количество возбужденных атомов; n – количество обычных атомов в “островке”; α – коэффициент, пропорциональный вероятности протекания реакции ион – возбужденный атом; β – коэффициент, пропорциональный вероятности перехода возбужденного атома в нормальное (обычное) состояние; γ – коэффициент, пропорциональный вероятности перехода атомов из “островка” в “одиночное” состояние.

Уравнение (1) определяет скорость изменения количества ионов в прикатодном слое электролита за счет притока ионов к поверхности катода (величина Q) и убыли их за счет образования продуктов реакции (пропорциональной $N \cdot n_1$). В уравнении (2) учтена убыль количества возбужденных атомов (вычитаемое $\beta \cdot n_1$) в связи с их переходом в нормальное (обычное) состояние. В уравнении (3) член $\gamma \cdot n$ учитывает реакцию диссоциации образовавшегося “островка”.

Решение системы уравнений (1)–(3) проводили при параметрах процесса: $\alpha = 0,01$; $\beta = 0,1$; $\gamma = 10^4$; $Q = 5 \cdot 10^5$ А/дм², наиболее полно совпадающих с реально наблюдаемыми значениями величин структуры электролитических покрытий [14]. Для учета дискретности изменения переменных N , n_1 и n при решении системы уравнений (1)–(3) счет прекращали при достижении наименьшим переменным n_1 значения “единица”. Решение возобновляли через случайно выбранный промежуток времени, что более соответствует сути реально протекающих процессов.

Результаты решения системы уравнений (1)–(3) представлены на рис. 1, из которого видно, что процесс выделения электроосаждаемого металла носит очень быстрый (взрывной) характер. После взрывного образования некоторого количества атомов процесс затухает в связи с исчерпанием ионов металла в прикатодном слое, а с образованием некоторого количества возбужденных атомов вновь быстро возобновляется (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что время взрывного выделения некоторого количества атомов в “островок”, то есть длительность одного акта взрывного роста, составляет примерно 10^{-7} с, а длительность стадии, в течение которой прекращается рост “островка”, – примерно $2 \cdot 10^{-6}$ с. За один акт взрывного роста “островок” увеличивается в среднем на 40–60 атомов (рис. 1). В связи с очень быстрым протеканием одного акта взрывного роста, в результате которого образуется примерно 40–60 атомов, эти атомы не успевают сформировать структуру с дальним порядком в их расположении. Множество таких образований (ассоциатов) атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах на поверхности катода или растущего осадка, представляют собой жидкую фазу электроосаждаемого металла.

Чтобы уточнить, в каком агрегатном состоянии находятся образующиеся ассоциаты атомов (в жидком или твердом), провели анализ свободной энергии системы из таких ассоциатов. Свободную энергию системы из ассоциатов атомов, возникших на катоде в результате электрохимической реакции, F можно представить в виде

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4, \quad (4)$$

где F_1 – свободная энергия поступательного движения ассоциатов;

F_2 – свободная энергия вращательного движения ассоциатов;

F_3 – свободная энергия колебаний атомов в ассоциатах;

F_4 – свободная энергия взаимодействия ассоциатов между собой.

Поскольку вклад в полную свободную энергию, обусловленный энергией взаимодействия ассоциатов, мал, при определении остальных членов уравнения (4) воспользовались положениями классической теории зарождения новой фазы [15]. В классической теории зарождения изменение свободной энергии всей системы зародышей рассматривается, исходя из стандартного состояния “газа” подобных зародышей. “Газ” ассоциатов, упакованных достаточно плотно, может моделировать структуру жидкости. Поэтому составляющие свободной энергии “газа” ассоциатов атомов, возникших на катоде при электроосаждении, можно представить как

$$F_i = -k \cdot T \cdot \ln Z_i, \quad (5)$$

где F_i – составляющая свободной энергии “газа” ассоциатов атомов; Z_i – статистическая сумма состояний для отдельных видов движения ассоциатов атомов; k – постоянная Больцмана.

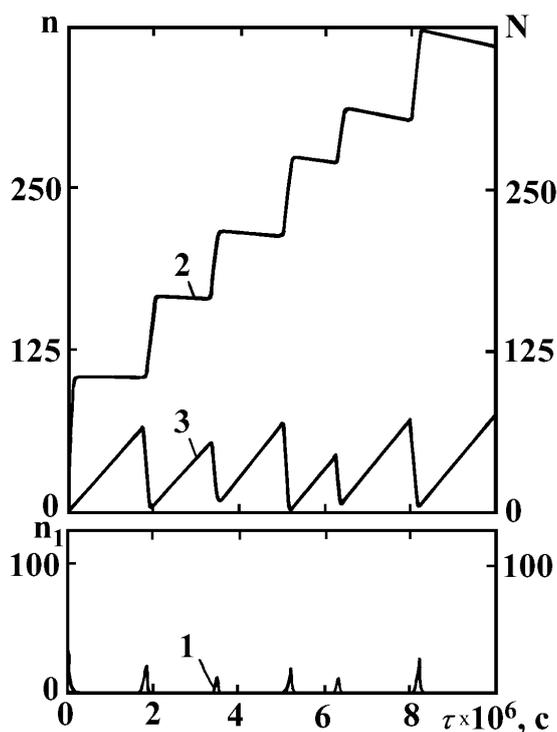


Рис. 1. Изменение количества возбужденных атомов (1), обычных атомов в “островке” (2) и ионов в прикатодном слое электролита (3) в зависимости от времени выделения электроосаждаемого металла.

Статистическая сумма состояний для поступательного движения ассоциатов:

$$Z_1 = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} N_a} \cdot V_a^{N_a}, \quad (6)$$

где $M = m \cdot n$ – масса одного ассоциата; m – масса одного атома; n – количество атомов в ассоциате; V_a – объем “газа”, приходящийся на один ассоциат; N_a – количество ассоциатов; h – постоянная Планка; T – температура среды.

Полагая $N_a = \frac{N}{n}$, а $V_a = \frac{V}{N_a} = \frac{V}{N} \cdot n$, получим

$$Z_1 = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} \frac{N}{n}} \cdot \left(\frac{N}{n} \right)^{\frac{N}{n}} \cdot n^{\frac{5}{2} \frac{N}{n}}, \quad (7)$$

где V – мольный объем; N – число Авогадро.

Для вращательного движения ассоциатов статистическая сумма состояний:

$$Z_2 = \left[\frac{1}{\sigma} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{8\pi^2 k T I}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{N_a}, \quad (8)$$

где I – момент инерции ассоциата; σ – число неразличимых ориентаций ассоциата.

Считая, что форма ассоциата близка к сферической, находим

$$I = \frac{2}{5} m \cdot n \cdot r^2, \quad (9)$$

где $r = \left(\frac{3\Omega}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{1}{3}}$ – радиус ассоциата; Ω – объем, приходящийся на один атом в ассоциате.

Подставляя (9) в (8), получим

$$Z_2 = \left[\frac{c}{\sigma} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \Omega \cdot n^{\frac{5}{2}} \right]^{\frac{N}{n}}, \quad (10)$$

где $c = 4,768$.

Статистическая сумма состояний для колебательного движения атомов в ассоциатах в гармоническом приближении:

$$Z_3 = \prod_{i=1}^{3n-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-\frac{N}{n}}, \quad (11)$$

где ν_i – дебаевская частота.

Полагая все частоты колебаний атомов в ассоциатах одинаковыми и равными дебаевской частоте, уравнение (11) представим в виде

$$Z_3 = \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right)^{-\left(\frac{3n-6}{n}\right)N}, \quad (12)$$

где Θ – дебаевская температура.

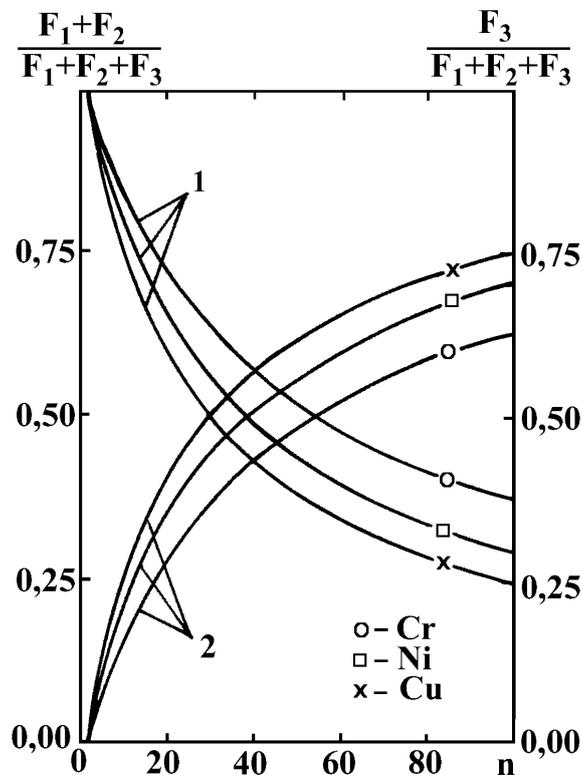


Рис. 2. Изменение вклада составляющих $F_1 + F_2$ (1) и F_3 (2) в свободную энергию "газа" ассоциатов атомов электроосаждаемых металлов в зависимости от количества атомов в ассоциатах.

Используя соотношения (7), (10) и (12), по формуле (5) определили соответствующие составляющие свободной энергии “газа” ассоциатов. Для оценки агрегатного состояния ассоциатов использовали параметр

$$\eta = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3}, \quad (13)$$

который характеризует близость среды к газообразному состоянию, и параметр

$$\zeta = \frac{F_3}{F_1 + F_2 + F_3}, \quad (14)$$

характеризующий близость среды к твердому состоянию. Очевидно, что для газа одиночных атомов $\eta = 1$ или $\zeta = 0$, а для твердого тела $\eta = 0$ или $\zeta = 1$. Чем ближе η к 1 (или ζ к 0), тем более газообразна среда, а при стремлении η к 0 (или ζ к 1) среда ближе к твердому телу. Отсюда следует, что при равенстве величин η и ζ среда будет соответствовать жидкому состоянию.

Из рис. 2 видно, что при количествах атомов в ассоциатах электроосаждаемых меди, никеля и хрома, равных соответственно 30, 38 и 54 (когда величины η и ζ равны), агрегатное состояние таких ассоциатов будет жидким. Определенное из рис. 2 количество атомов в ассоциатах, имеющих жидкое состояние, практически совпадает по величине со средним количеством атомов, выделяющихся в результате одного акта взрывного роста (рис. 1).

Таким образом, обнаруженное в работах [1–3] жидкое состояние электроосаждаемых металлов обусловлено очень быстрым (взрывным) характером их выделения вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гурин О.Б., Воробьев Г.М.* Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения // Журнал физической химии. 1988. Т.62. № 5. С. 1347–1349.
2. *Girin O.B.* Substructure Formation and Texture in Electrodeposits // J.Electronic Materials. 1995. V.24. № 8. P. 947–953.
3. *Girin O.B.* Substructure Formation and Texture in Electrodeposits // Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits, Warrendale, PA, USA: TMS, 1995. P. 61–75.
4. *Lyakishev N.P., Gasik M.I.* Metallurgy of Chromium. New York: Allerton Press Inc., 1998. P. 537–538.
5. *Гурин О.Б., Воробьев Г.М.* Субструктура и механизм электрокристаллизации металлов // Тезисы докладов IX Всесоюз. научно-технич. конф. по электрохимической технологии. Казань, 1987. С. 109–110.
6. *Гурин О.Б., Воробьев Г.М.* Текстура, тонкая кристаллическая структура и механизм образования электролитических покрытий // Тезисы докладов V Всесоюз. конф. по текстурам и рекристаллизации в металлах и сплавах. Уфа, 1987. С. 89–90.
7. *Girin O.B.* Nonconventional X Ray Diffraction Techniques for Coating Characterization // Solidification 1998, Warrendale, PA, USA: TMS, 1998. P. 161–169.
8. *Green M.P., Hanson K.J., Carr R., Lindau I.* STM Observations of the Underpotential Deposition and Stripping of Pb on Au (111) under Potential Sweep Conditions // J.Electrochem. Soc. 1990. V.137. № 11. P. 3493–3498.
9. *Nishitani R., Kasuya A., Nishina Y.* In Situ STM Observations of Metal-Liquid Interface and Electroplating Process // Hyomen Gijutsu. 1992. V.43. № 5. P. 373–377.
10. *McVay L., Muller R.H., Tobias C.W.* Application of Videomicroscopy to In Situ Studies of Electrodeposition // J.Electrochem. Soc. 1989. V.136. № 11. P. 3384–3387.
11. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. М., 1976. С. 349–351.
12. *Хмельницкий Р.А.* Физическая и коллоидная химия. М., 1988. С. 123–125.
13. *Бокрис Дж., Дамьянович А.* Механизм электроосаждения металлов // Современные аспекты электрохимии. М., 1967. С. 294–295.
14. *Поветкин В.В., Ковенский И.М.* Структура электролитических покрытий. М., 1989. С. 6–23, 50–76.
15. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М., 1978. С. 583–594.

Поступила 03.02.2000

Summary

Mechanism of liquid phase formation in metals during electrodeposition is covered. It is shown that the liquid state of a metal being electrodeposited results from very rapid, explosion-like plating-out due to a chain reaction of electrochemical formation of atoms. Kinetic equations describing the chain reaction are put forward.

В.А. Тимощенко, Е.В. Голдыш

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАВНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ИЗНАШИВАНИЮ

*Опытный завод ИПФ АН РМ,
ул. Миорница, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Для устойчивой работы машин и агрегатов следует обеспечить выполнение функционального назначения их частей с учетом неоднородности условий взаимодействия, то есть их равнопрочность и равное сопротивление изнашиванию. Но поскольку эти требования чаще не реализованы, то завышается сквозная материалоемкость продукции, а конструкция работает неустойчиво вследствие местных повреждений, локального преждевременного нарушения нормированных условий работы.

Для повышения работоспособности деталей машин надо установить степень соответствия детали и ее элементов функциональному назначению в системе конструкции и отклонений от нормы в процессе эксплуатации, а затем привести техническую систему в функциональное равновесие [1]. Механизмы изнашивания зависят от механической схемы нагружения, жесткости конструкции, условий взаимодействия контактирующих поверхностей и их рельефа; контактирующих материалов и сред, их реальных свойств в конкретных условиях; физико-химических процессов, проявляющихся на границе раздела. Поскольку взаимодействие неоднородно, то важно установить локальные особенности взаимодействия деталей или деталей и контактирующих материалов, сред, с учетом которых надо назначать избирательное воздействие с целью обеспечения соответствия реальным условиям.

Упрочняющие покрытия способны обеспечить существенное повышение износостойкости поверхности при учете величины и эпюры давлений, относительной скорости перемещения контактирующих поверхностей и проявляющихся при этом локальных явлений, величины локальных температур. Избирательным нанесением покрытий с определенными параметрами [3] на взаимодействующие поверхности решалась двуединая задача: формировались выступы рельефа высокой несущей способности и поверхностный слой, предотвращающий адгезионное охватывание взаимодействующих в процессе работы поверхностей, в результате чего выравнивалось сопротивление изнашиванию всей детали.

Это видно на примерах, иллюстрирующих такие подходы к обеспечению равного сопротивления изнашиванию.

Цилиндры двигателей внутреннего сгорания испытывают интенсивное местное изнашивание. Большая часть “фрикционной мощности” расходуется на преодоление сил трения между поршневыми кольцами и цилиндрами. Силы трения увеличиваются непосредственно после верхнего и нижнего крайних положений вследствие поворота верхнего компрессионного кольца около кромки кольцевой канавки в поршне и его защемления.

Это оказывает локальное давление на гильзу цилиндра (рис. 1), способное вызвать в этих зонах ее поверхностное пластическое деформирование. Очаг пластической деформации при